UNIVERSITY OF B.C. LIBRARY
3 9424 04571 587 4

STORAGE ITEM
ASIAN

LPA - C66A
UBC LIBRARY

圖書公司 交流
PUBLICATION SERVICE
BOX 5734
ON, HONGKONG
LIBRARY BUILDER

A

大學叢書

熱力學原理

柏特維塞著
徐豫生譯

商務印書館發行

大學叢書

熱力學原理

大學叢書委員會

委　員

丁燮林君　王世杰君　王雲五君
任鴻雋君　朱家驊君　朱經農君
李四光君　李建勛君　李書華君
李書田君　李權時君　余青松君
何炳松君　辛樹幟君　吳經熊君
吳澤霖君　周　仁君　周昌壽君
秉　志君　竺可楨君　胡　適君
胡庶華君　姜立夫君　翁之龍君
翁文灝君　馬君武君　馬寅初君
孫貴定君　徐誦明君　唐　鉞君
郭任遠君　陶孟和君　陳可忠君
陳裕光君　曹惠羣君　張伯苓君
梅貽琦君　程天放君　程演生君
馮友蘭君　傅斯年君　傅運森君
鄒　魯君　鄭貞文君　鄭振鐸君
劉秉麟君　黎照寰君　蔣夢麟君
歐元懷君　顏任光君　顏福慶君
羅家倫君　顧頡剛君

大學叢書

熱力學原理

柏特維塞著
徐豫生譯

杜光祺

商務印書館發行

一九四九年十月廿九日購于上海

原 序

本書之內容,係本人二年前之夏季,在劍橋大學,對將來有興趣於算學,物理,化學,天文或機械等科之學者所講授的材料。故本書之目的,除注意基本原理外,並以例題證實諸原理在各門科學上之應用,故稍俱普通之科學知識即能明瞭。因此,故統計力學對熱力學之關係,及需要動力理論或物理的理論等特別知識的問題(如磁及溫度之關連情形),均未列入。

G. B.

一月一日,一九二四。

第二版原序

本版已經校正,並增加了涅恩斯特的熱定理(Nernst's Heat Theorem)一章。

G. B.

十月一日,一九二七。

目　次

第一章　弁言 ……………………………………1

第二章　熱力學之二定律;噶爾諾循環 …………11

第三章　機械能之散逸;熵 ……………………29

第四章　流體熱力學;態之變化 ………………45

第五章　熱力學的函數 …………………………60

第六章　郎肯循環;發冷 ………………………69

第七章　單質熱力學的關係 ……………………79

第八章　焦耳湯姆遜之孔塞實驗 ………………90

第九章　克勞浦氏方程式及克勞修氏方程式 102

第十章　系之平衡;相律 ………………………113

第十一章　滲透壓力;蒸氣壓力;氣體混合物………130

第十二章　熱電現象……………………………148

第十三章　氣體理論及比熱隨溫度所生之變更 155

第十四章　輻射 …………………………………176

第十五章　熱力學第三定律……………………197

練習題 ……………………………………………203

克倫達耳蒸汽表…………………………………209

C. G. S. 制與英制單位之關係 ……………………210

人名索引…………………………………………211

譯名對照表 ………………………………………213

熱力學原理

第一章 弁言

1. 熱的動力理論 (Dynamical theory of heat)

至十八世紀終,熱是被認爲一種無質量的物質,此質可以流入物體的極小質點間之空隙,或由極小質點間之空隙流出。該質——所謂之卡——既不能增加,亦不能減少。在那時亦有些人認熱爲質點本身運動所起之效應。

德佛 (Davy) (1799) 用兩塊冰做實驗,因彼此間之摩擦而溶解,同時倫福爾❶ (Rumford) 觀測在鑽大砲時,所產生之鉋屑,發生多量之熱,由此證明熱可由機械作用而產生,但這些結果之重要,其時並無充分的認識。

1840—1850 十年內,三四個實驗者之工作——焦耳 (Joule) 爲最著名者——證明由機械功所產生之熱,與所費之功成比例。1843❷年焦耳證明欲發生一單位熱(使一磅水升高 1°F. 所需之熱),所費之功爲 770 呎磅。

發生一單位熱,所費功的數量,是謂爲熱功當量。

最近決定之結果如下:

1400 呎磅功相當於 1 磅卡(使一磅水由 0°C. 升至 1°C. 所需之熱)或 4.18×10^7 爾格(erg)功相當於 1 克卡(使一克水,由 0°C. 升至 1°C. 所需之熱)。

1847 年赫爾姆霍斯(Helmholtz)的論文「能力不滅」(Über die Erhaltung der Kraft)發表,在這論文內,他決定了能量不滅原理(Principle of conservation of energy),同時擴張該原理至各種自然現象。關於熱之形態,因焦耳之實驗,使他承認熱爲一種能;物體吸收熱,就是增加牠的極小質點的能(energy)。

雖然赫爾姆霍斯容納焦耳的原理,但湯姆孫(Thomson)(於 1847 年他爲最先重視焦耳工作之一人)在此時不能容納又不能拋棄該原理,因其與噶爾諾原理衝突故也。

1824 年噶爾諾(Sadi Carnot)發表一篇論文「熱所產生的運動能量」(La Puissance motrice du feu),但該論文爲人所忘記,待至 1845 年,湯姆孫由克勞浦③(Clapeyron)所作之傳記內,纔發現該文的存在,並得着該文奧妙的重要點——他後來宣佈該文爲對於科學的一種造時代的貢獻。在該論文內,噶爾諾努力追求,爲何熱在一引擎(engine)產生機械效應。他討論一循環作用,在該作用之終結,引擎之工作質,仍保有其開始時之同樣物理情形,若該機

械效應,完全由於工作質所受之熱量時,此種情形甚爲重要。他假定該質態不因循環而變改,故其由鍋爐接收之熱,等於放出至冷凝器之熱,並斷定由一溫度階級降至他一階級時,熱產生機械工作,恰如水由一水平面降至他水平面時,水車可以做工作,所做之功,與下降之量及高度成比例。

他從事於敍述一種理想循環作用(即現在所知之噶爾諾循環),該循環有可逆性,同時證明,若引擎於一溫度接收定量之熱,於較低溫度放出其所產生之機械工作,不能比在同樣二溫度之可逆循環引擎,所產生之機械工作多。該明卽本於引擎接收的及放出的熱相等之學說。

1849 年湯姆孫❹ (James Thomson) 應用噶爾諾的理想,在理論上證明,水之冰點,可以壓力而降低,同時算出,因增加 n 大氣壓所發生之冰點降低爲$(0.0075\,n)$°C。

該結果於1850❺年,湯姆孫(W. Thomson)由實驗證實,同時堅實其對噶爾諾原理之信仰。

恰在此時(1850),克勞修❻ (Clausius)解決了噶爾諾學說與焦赫二氏見解之衝突。他的見解,就是一種引擎,在較低溫度階級所放出之熱,比在高溫度階級所吸收之熱少,其差則變爲機械工作。湯姆孫❼ 亦獨立的達到該種結論,並於1851年發表。

因噶爾諾本於收熱放熱相等之原則,以證明可逆性

循環爲效率最高之循環,今若認收熱放熱爲不相等,則此項證明發生困難。克勞修證明,若噶爾諾的可逆循環引擎爲最有效率的引擎原理,與他所提理論相符時,必需一新的公理 (axiom), 該公理卽所知之**熱力學第二定律**。此公理與**能量不滅原理**,組成近代熱力學之基礎。

2.温度之量度(measurement of temperature)

理想的温度計,上升相等的温度,卽所指示的指標分度(Division),質之體積亦有相等的增加。當質及包含該質之物質,其膨脹係數隨温度而變改時,上升相等的温度,其質之體積增加,不一定相等。

故實際温度之指標,依賴用做温度計物質之物理性,如水銀,空氣,玻璃。

我們由經驗知道,若用一種**永久氣體**(Permanent gas),於一極大的温度範圍中,其膨脹爲均勻的,如空氣温度計,雖在很低温(除近液化點膨脹發生變更不能實用外),其指標在實際工作上,已十分夠用。

愷氏(Lord Kelvin 卽 Sir W. Thomson) 於1848年,❸感覺到需要一種温度指標,與任何特別質之性質無關,同時由噶爾諾原理,他得着了製造該指標之方法,該絕對熱力學温度標,其最後之形式,於其論文「熱之動力理論」❹(Dynamical theory of heat)中發表。

3.波義耳及查理定律(Boyle and Charles law)

這些定律均爲實體定律,該定律應用於氣體及蒸氣,均接近於事實,同時,如氣體距其液化點愈遠,則定律尤爲準確。

波義耳定律:「**在定温度下,已知質量之壓力與其體積成反比**」。

在定壓力下,氣體依照 $v=v_0\left(1+\frac{\theta}{273}\right)$ 定律膨脹,v 爲在 θ°C. 之體積,v_0 爲在 0°C. 之體積,所以,若 v_1,v_2 爲在溫度 θ_1°C., θ_2°C. 時之體積,則 $\frac{v_2}{v_1}=\frac{273+\theta_2}{273+\theta_1}=\frac{t_2}{t_1}$, $t=273+\theta$。百度表之温度 θ 加 273,該温度 t 謂爲「**氣體温度指標之絕對温度**」。故我們得着查理定律:「**在定壓力下,已知質量之氣體,其温度與體積成正比**」。

這些定律包括於公式 $pv=at$ 內,v 爲一克質量氣體之體積(容度),a 爲已知氣體之常數。

4. 亞佛加德羅定律(Avogadro's law)

「**在同一温度及同一壓力下,所有的氣體,每單位體積,含有同數之分子**」。最近對於氣體電性(Electrical properties of gases)工作,證明在大氣壓(760 mm. 水銀柱)及 0°C. 下,每立方釐米,該數爲 2.7×10^{19} ⑩ (亞佛加德羅數)。

5. 氣體常數(The gas constant)

現在假定每立方厘米之分子爲 n, 已知氣體每個分子之質量爲 m 克,由是一立方厘米之質量爲 mn 克,同時

一克質量之體積爲$\frac{1}{mn}$立方厘米。

故 $pv=at$ 成爲 $p\cdot\frac{1}{mn}=at$,

或 $p=n(ma)t=nRt,\ R=ma$。

由亞佛加德羅定律,因所有氣體,在同一溫度及壓力下,n均相等,故在同一溫度及壓力下,所有氣體的R亦相同。

用上面的亞佛加德羅數,R可以算出。因760 mm.水銀壓力$=981\times13.6\times76=1013600$達因每平方厘米。

$$\therefore R=\frac{1013600}{2.7\times10^{19}\times273}=13.8\times10^{-17}。$$

在氣體動力論內,該常數爲「通用氣體常數」(Universal gas constant)。

在理論化學(Physical chemistry)內,質量單位常用「**克分子**」(gram molecule 或 mol),一克分子之質量爲M克,M在化學上稱爲物質之「**分子量**」(molecular weight).氫之分子量爲$2\times(1.008)$或2.016,一克分子氫爲2.016克;氧之分子量爲$2\times(16)$或32,一克分子氧爲32克。

現假定n'爲每立方厘米之克分子數(number of mols)。

故$n'M$爲每立方厘米之克數,同時該數等於nm。

$$\therefore \qquad \frac{n}{n'}=\frac{M}{m}$$

分子量與每個分子之質量成比例,故所有氣體的$\frac{M}{m}$

均一樣,同時所有氣體的$\frac{n}{n'}$亦相等,並假定等於N。

該比N爲每克分子之分子數,並且可用氧氣常數找出該值:

一立方厘米之氧氣,在0°C.及760毫米壓力下,其質量爲.001429克,同時一克分子爲32克,

$$\therefore \qquad n'=\frac{.001429}{32}=44.65\times10^{-6}$$

現 $$n=2.7\times10^{19},$$

$$\therefore \qquad N=\frac{n}{n'}=\frac{2.7\times10^{19}}{44.65\times10^{-6}}=6.06\times10^{23}$$ (每克分子之亞佛加德羅數)。(1)

現$p=nRt=n'NRt=n'R't$,

$$R'=NR=(6.06\times10^{23})(13.8\times10^{-17})=83.6\times10^{6}$$

所有氣體的R'均相同,在理論化學內,該數稱爲「通用氣體常數」。(R及R'之值,均指氣體在0°C.及760毫米壓力之情形而言)。

再者,若v'爲一克分子之氣體體積,則每立方厘米之克分子數爲$\frac{1}{v'}$

$$\therefore \qquad \frac{1}{v'}=n',$$ 同時$p=n'R't$成爲$pv'=R't$,

再$pv=at$,$v=$一克質量氣體之體積,

$$\therefore \qquad v'=Mv,$$

$$\therefore \qquad pv'=Mat,$$

故 $$R'=Ma,\text{ 或 } a=\frac{R'}{M}=\frac{83.6\times10^6}{M};$$

$$\therefore\quad pv=at,\ a=\frac{83.6\times10^6}{M}。$$

以上之結果可綜述如下:

I. $p=nRt$。

(i) 若 n 爲每立方厘米之分子數,所有氣體之 $R=13.8\times10^{-17}$,同時 (ii) 若 n 爲立方厘米之克分子數,所有氣體 $R=83.6\times10^6$。

II. $pv=Rt$,

(i)若 v 爲一克分子氣體之體積,$R=83.6\times10^6$,同時(ii)若 v 爲一克質量氣體之體積,$R=\frac{83.6\times10^6}{M}$,此處 M 爲氣體分子量。

以上 pv 爲工作因次(Work dimension),所以 R 爲爾格。

現 41.8×10^6 爾格之工作,產生一卡之熱,所以若 v 爲一克分子氣體之體積。

$$pv=(83.6\times10^6)\times t\text{ 爾格}=\frac{83.6\times10^6}{41.8\times10^6}\times t=2t\text{ 克卡。}$$

故用熱單位時,$pv=2t$,該 v 爲一克分子氣體之體積。

6. 理想氣體(Perfect gas)

氣體爲一理想之氣體時,則距其液化點無限遠,該氣體能有很準確適合波義耳及查理定律的一種性質,所以

$pv=Rt$。

7. 特性方程式(Characteristic equation)

理想氣體之方程式$pv=Rt$,是方程式$f(p,v,t)=0$之一例,方程式$f(p,v,t)=0$對於任何「單質」(Simple substance)均能適用,如均匀流體(Homogeneous fluid)。該方程式是謂爲質之**特性方程式**(Characteristic equation)。决定質之物理狀態的三變數p,v,t,若已知其二,則可由特性方程式中,决定其第三數。

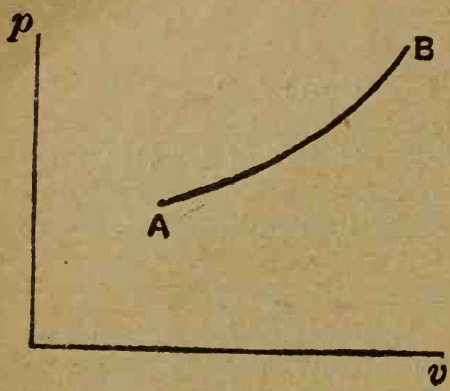
故質之狀態(State of substance)可以p,v,t中任二數决定之。

8. 器示壓容圖(Indicator diagram)

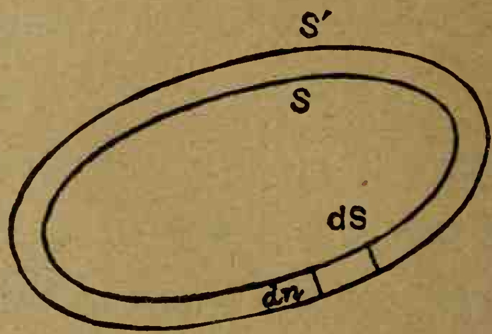
若取p,v爲A點之縱坐標及橫坐標時,則該點卽指示該質之狀態。若該質到B態時,該質由A至B所經之變化,可以連接A,B之曲線表之。該圖爲一器示壓容圖(卽壓力與體積之相關圖形),瓦特(Watt)首先用該圖形,指示引擎氣筒內蒸氣之狀態。

9. 流體膨脹所作之功(Work done by a fluid in Expansion)

假定S及S',代表流體反對外壓p小膨脹之前後表面,該壓力在此表面上爲常數;假定該質之壓力較其所受之外壓力稍大,則質之壓力可發生慢的膨脹,故無動能(Kinetic energy)產生。



第一圖



第二圖

現討論一表面部份 dS，並假定其沿法線(Normal)之位移為 dn，故該質所作之功為 $\Sigma(pdS)\ dn=p\Sigma dS.\ dn=p$。(增加之體積)$=pdv$。

附　　錄

❶ Phil. Trans. 1798.

❷ Phil. Mag. 1843.

❸ Jour. Ecole Polyt. XIV.

❹ Trans. R. S. E. Jan. 1849.

❺ Proc. R. S. E. Jan. 1850.

❻ Pogg. Ann. 1850.

❼ Trans. R. S. E. March 1851.

❽ Proc. Camb. Phil. Soc. June 1848.

❾ Trans. Roy. Soc. Edin. xxi. I. 1854, or Math. and Phys. Papers, I. p. 235.

❿ A. Sommerfeld, Atomic structure and Spectral Lines, p. 535.

⓫ Cf. du Noüy, Phil. Mag. Oct. 1924.

第二章　熱力學之二定律;噶爾諾循環

(The two laws of thermodynamics; The Carnot Cycle)

10.熱力學第一定律(The first law of thermodynamics)

此定律包含熱能之能量不滅原理。一物體於已知狀態,含有因其分子之組態(即分子在物體內部分佈之狀態)及運動之內能。當物體由此態變爲他態時,其內能之變化與其變化之路線無關,僅與各自狀態之組態及運動有關。任意態與某一標準態之內態差,以E示之。

若質吸進熱Q(以工作單位量度之),同時做了W單位之外功,假定其內能由E_1變爲E_2,利用能量不滅原理。

$$E_2-E_1=Q-W。$$

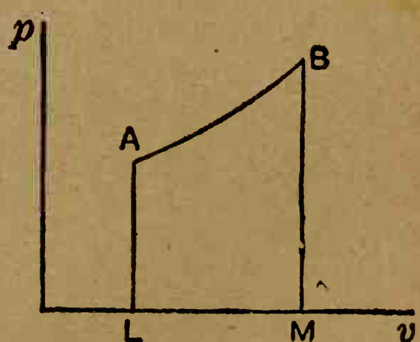
此即熱力學第一定律——以文字述之即

「質吸進之熱＝增加之內能＋質所作之功」。

因一單質——其態以$p-v$圖內一點表之——由A態變到B態時,其所作之功$=\int_{v_A}^{v_B}pdv$。

故由A至B吸進之熱

$$=E_B-E_A+\int_{v_A}^{v_B}pdv=E_B-E_A$$



第三圖

＋(面積 $ABML$)。

因該面積隨 AB 曲線之形態而變,故質所作之功及吸進之熱,依賴 A 至 B 之路線。

由是,一物體由某標準態,到一任何狀態,其吸進之熱量,不能以態之函數表示;該熱量之值依賴如何由標準狀態而達此狀態。

若 dE 爲其內能之小的增加,同時吸收小量的熱 dQ,同時該質做了小量的功 dW,故

$$dE=dQ-dW$$

但已知 dE 爲函數 E 之微分,而 E 爲決定其態之變數的函數(決定狀態之爲 p,v,t),dQ 及 dW 均非態的函數 Q,W 之微分,因無此二函數存在故也。

11.焦耳實驗——氣體向眞空中膨脹 ❶ (Joule's experiment on the expansion of a gas into a vacuum)

焦耳壓縮空氣於一容器內,幾近二十大氣壓,該容器以一有管塞之管,與另一已抽空之容器相連。全套放於水容器內。

開放管塞,空氣由第一容器衝入第二容器;於很短的時間內,兩容器有同一之壓力;再量水之溫度,亦不覺有何變化。

該實驗中,空氣未作外功,同時未加入熱亦未放出熱。故由第一定律,空氣之內能,不因突然膨脹而變化。現在 E

爲態之函數,在通常爲 p,v,t 中任二數之函數;所以 E 爲 v 及 t 之函數。今 E 旣不因體積變化而起影響,所以 E 僅爲 t 之函數。

該實驗並非一優美之實驗,因用了大量體積的水,吸收小量的熱,當然不能升高到可感覺的溫度。此方法用一較靈敏的他種裝置,如**多孔插頭實驗**(見第八章);焦耳及湯姆孫於 1852—62 作出多組的測定,該測定證明所用的氣體(空氣,炭酸氣,及氧氣),均發生小的溫度變化。氫氣所發生之溫度變化較空氣所發生之變化小,同時在尋常溫度,距前者之液化點較遠,故較接近一理想氣體。

由此,吾人可以假定所謂理想氣體必具之特性,卽在焦耳試驗中,其溫度之變化爲零是也。故理想氣體之內能,僅爲其身溫度之函數。

12.比熱(Specific heat)

設1克質因吸收小量的熱 dQ,其溫度由 t 升至 $t+dt$,並設 $\frac{dQ}{dt}=c$。由是當 dt 爲無限小時,c 卽謂爲該質在溫度 t 的**比熱**。

已經知道,於已知狀態變化中,質吸進之熱量,依賴其發生變化之路線而不同,故在每一溫度之下,視其加熱之方式,而有種種不同之比熱。

若當變化發生時,其壓力爲常數,則 $\frac{dQ}{dt}$ 之值爲 c_p,該

值即爲在定壓力時的比熱,若當變化發生時,其體積爲常數,則 $\frac{dQ}{dt}$ 之值爲 c_v,該值即爲在定體積時的比熱。

現 $$dQ = dE + pdv,$$

$$\therefore \quad c = \frac{dE}{dt} + p\frac{dv}{dt}。$$

若 v 爲常數, $c = c_v$,

$$\therefore \quad c_v = \frac{dE}{dt}。$$

對於一理想氣體,其 E 僅爲 t 之函數;所以 c_v 亦僅爲 t 之函數。

對於一永久氣體,除極高或極低之温度外,其 c_v 之值,與 t 之變化無關。故吾人可更進一步而對於理想氣體加一條件,即在任何温度之下,其 c_v 之值,皆爲一定之常數是也。

故 $\frac{dE}{dt} = c_v$;若當 $t=0$ 時 E 亦爲 0,則關於理想氣體 $E = c_v t$。

13.理想氣體之性質(Properties of perfect gas)

此種氣體適合 $pv = Rt, E = c_v t$ 等條件。

現 $$dQ = dE + pdv = c_v dt + pdv,$$

且 $$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dt}{t},$$

$$\therefore \quad dQ = c_v dt + pv\left(\frac{dt}{t} - \frac{dp}{p}\right) = c_v dt + Rdt - vdp.$$

當　$dp=0$ 時,　$dQ=c_p dt$,

$$\therefore \quad c_v+R=c_p,$$

即　$$c_p-c_v=R。$$

故對於一理想氣體,其 c_p 亦爲常數,同時 $c_p>c_v$。

由此可得　$dQ=c_v dt+pdv=c_p dt-vdp$。

14. 絕熱膨脹(Adiabatic expansion)

此種膨脹係物質被一可動活塞,禁錮於容器內,其器壁及活塞均不透熱所發生之膨脹。

此種膨脹其進行之緩慢,必足以使該質於過程(該過程卽後面所敍述的可逆過程)之任何級段皆與外力平衡。

在此種情形下,

$$dQ=0,$$

同時在理想氣體的情況,

$$\left.\begin{array}{l} c_v dt+pdv=0 \\ c_p dt-vdp=0 \end{array}\right\}$$

$$\therefore \frac{c_p}{c_v}=-\frac{vdp}{pdv}.$$

若常數 $\frac{c_p}{c_v}$ 以 γ 表之,$(\gamma>1)$,

$$\gamma\frac{dv}{v}+\frac{dp}{p}=0,$$

由是得　$$pv^\gamma=\text{常數}.$$

15.等温膨脹(Isothermal expansion)

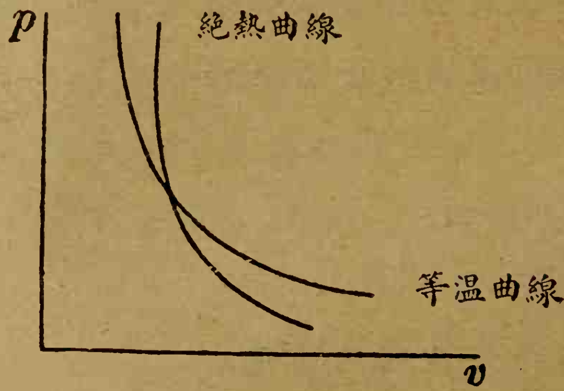
此種膨脹爲質保持一定的温度而膨脹。

因對於理想氣體 $pv=Rt$, 在等温度變化時, $pv=$ 常數。

16.等温曲線及絕熱曲線(Isothermals and adiabatics)

在 $p-v$ 圖上,相當於等温及絕熱變化之曲線,謂之等温曲線及絕熱曲線。

關於理想氣體,等温曲線及絕熱曲線爲 $pv=$ 常數及 $pv^{\gamma}=$ 常數。



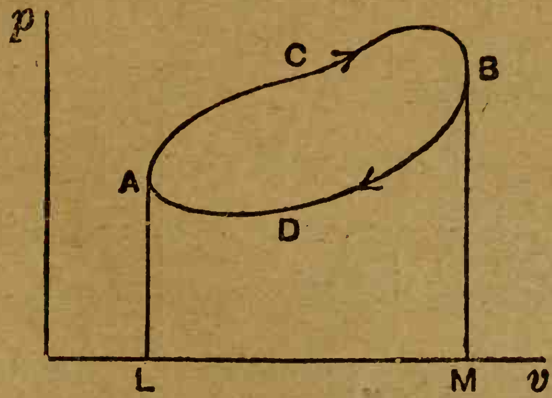
第四圖

關於絕熱的 $\frac{dp}{dv}=-\frac{\gamma p}{v}$, 關於等温的 $\frac{dp}{dv}=-\frac{p}{v}$, 同時 $\gamma>1$, 絕熱曲線橫過等温曲線,如圖所示。

該種性質對於任何單質均能存在。

17.循環(Cycle)

若質經過一完全循環作用,在其循環的結局,仍回復其開始時的狀態,其器示壓容圖爲一閉曲線。



第五圖

質沿 ACB 所作之功＝(面積) $ACBML$,同時沿 BDA 縮小時在質上所作之功＝(面積)$BDALM$,

∴　質經過全循環所作之功

$=$ 面積 $ACBML$ − 面積 $BDALM$,

$=$ 循環之面積。

再者,因質在開始及結局爲同樣狀態,故其內能未發生變化。所以吸進之熱,等於質所作之功。

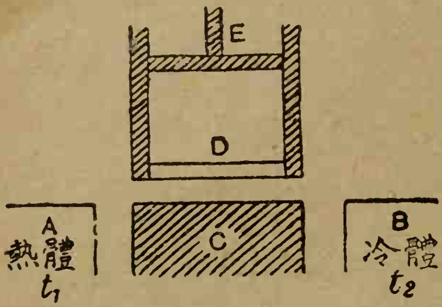
故循環之面積亦代表吸進之熱。

18. 噶爾諾循環(Carnot's Cycle)

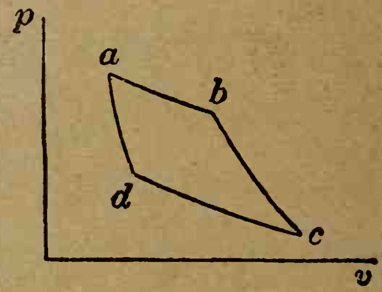
下面爲噶爾諾循環的說明,經湯姆孫改正後,已使該循環與熱之動力理論相符合。

該循環系包含有一圓筒,其筒之壁均不透熱,但其底 D 爲一理想的熱導體。A 及 B 爲保持定溫的物體,A 爲熱體(Hot body)或熱源(Source),其溫度爲 t_1, B 爲冷體(Cold body)或散熱體(Refrigerator),其溫度爲 t_2, $(t_1>t_2)$。C 爲一非

導坐(Non-conducting stand)。該圓筒用一不透熱活塞E所



第六圖



第七圖

禁錮,活塞E以一桿與外系連接,於該外系上可以作機械功。其工作質(蒸氣引擎所用之質為水,蒸氣,或二種同用)禁錮於D及E間。右圖為該循環之器示壓容圖,該圖包含兩部份:一部份為相當於t_1及t_2之二等溫曲線ab,cd;另一部份為二絕熱曲線ad及bc。相當於ab,bc,cd,da等部份有四個步驟:

(1) 工作質溫度為t_1,其態以a點代表。圓筒放於熱源A上,設活塞上升,則工作質於定溫t_1由A吸進熱,故沿等溫曲線ab而達b態。

(2) 該圓筒由A移去,並放於不透熱坐C上,設活塞仍然上升,待其溫度降至散熱體B的溫度t_2。此時工作質沿絕熱曲線bc而達c態。

(3) 該圓筒由C移去並放B上,設將活塞推下,由是工作質於定溫t_2放出熱至B,故沿等溫曲線cd而達d態。

(4) 該圓筒由B移去並放於不透熱坐C上,活塞仍向下推,待其溫度升至熱源A之溫度t_1。工作質則沿絕熱曲

線 da 而達其原態 a。

該循環所作之機械功(W),等於面積 $abcda$。若 Q_1 爲於溫度 t_1 沿 ab 所吸進之熱,Q_2 爲於溫度 t_2 沿 cd 所放出之熱,因沿曲線 bc 或 da, 並無熱加入工作質,或由工作質移出,故用了 $Q_1-Q_2=W$ 單位工作。所作之機械功與吸進熱之比,爲該循環之效率,即 $\frac{W}{Q_1}$ 等於 $\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$ 是也。

19. 噶爾諾循環之可逆性(Reversibility of Carnot's Cycle)

將上述之循環過程1,2,3,4次序,改爲4,3,2,1,且每步驟皆與以上述相反之方向進行,亦無不可。故該循環爲可逆循環,工作質沿 $adcba$ 路線進行。

現在之步驟爲:

(4之倒轉)工作質於 a 態時,其溫度爲 t_1,今沿絕熱曲線 ad 而達 d 態,其溫度降至 t_2。

(3之倒轉)工作質於溫度 t_2,沿 dc 曲線等溫膨脹而達 c 態,吸進之熱量 Q_2,等於直接循環第三步驟所放出之熱量。

(2之倒轉)工作質絕熱壓縮沿 cb 曲線而達 b 態,其溫度升高至 t_1。

(1之倒轉)工作質沿 ba 曲線等溫的縮小,而達其溫度爲 t_1 的原態 a,放出之熱 Q_1 等於直接循環第一步驟吸進熱。

做了同樣的工作 W,但該功爲活塞作於工作質上,由

是,熱量Q_2由冷體吸進,同時較大的熱量Q_1放出至熱體,而$Q_1-Q_2=W$。

此作用之所以可逆,完全由於其進行之緩慢。其緩慢之程度,必足以使質在每階段中,與其外環境成熱與力之平衡而後可。卽必限制質之變態過程,使爲相連續之平衡位置所合成是也。

當質吸進熱時,A之溫度比質之溫度大的極微——僅夠發生傳導——當熱放出時,B之溫度比質之溫度小的極微。

又,在活塞上之外壓力與質之壓力相差極微——僅夠移動活塞向裏或向外。

該種作用之任何一項,均爲可逆的,——例如ab所代表的等溫過程,於任何階級,活塞微小向外運動,首先必使溫度微小的降低,因此種降低,而可使熱流入質內並保持其溫度水平,反之,活塞微小的向裏運動,必使溫微小的升高,此種升高足可使熱流出質外並保持其溫度爲常數。該種微小的活塞反轉運動,均足以惹起熱的反轉流動。

該種進行極慢的可逆性作用,可認一些連續的平衡位置,該種平衡位置,使嘉爾諾可逆循環的概念,對於研究化學及物理的變化,獲有豐富之結果。

20.熱力學第二定律 (The second law of thermodynamics)

已經論及的嘉爾諾原理:通過已知的溫度下降階級,

以已知之熱量,可逆引擎能產生最高量的機械工作。他的議論,依賴於「由熱體吸進之熱,全完放出至冷體上」的假定。該假定之$Q_1=Q_2$,必須以$Q_1-Q_2=W$代替之。

克勞修及湯姆孫均表示,若用另一新的公理,卽所知之熱力學第二定律,嘉爾諾原理仍能存立。

該公理爲克勞修所決定者如下:「一自動機,不加任何外源,將熱由一物體,傳至一溫度較高的其他物體爲不可能」。

21. 嘉爾諾原理之證明(Proof of Carnot's principle)

此原理卽「於熱源及發冷器二溫度間,沒有其他熱機的效率,比可逆熱機的工作效率更大」。

設R爲可逆引擎,S爲一非可逆引擎。

設R由熱源吸進之熱爲Q,同時於其循環完成工作W,所以熱$(Q-W)$放出至發冷器。假定欲於其循環完成工作W,則S由熱源吸進之熱爲Q',同時放出熱$(Q'-W)$至發冷器。各個之效率爲$\frac{W}{Q}$,$\frac{W}{Q'}$。設非可逆引擎S之效率較可逆引擎R之效率大。故

$$\frac{W}{Q'}>\frac{W}{Q}, \text{或} Q>Q'。$$

現設S推R反轉,所以由S輸出之功W,是用於推動R,同時其一循環之總工作爲零。

S由熱源吸進之熱Q',放出至發冷器之熱爲$Q'-W$;

R反轉時,由發冷器吸進熱$Q-W$,同時放出熱Q至熱源。

故發冷器散出熱。

$$(Q-W)-(Q'-W)$$

同時熱源未輸出或收受外功而接收熱$Q-Q'$。故熱$Q-Q'$(該量爲正,因$Q>Q'$)爲以一自動機由發冷器移至熱源,於自動機並未作有外功。

此與克勞修之公理相衝突。故不能使S比R更有效應。

22.所有的可逆引擎,工作於同二溫度間,其效率相等

討論二可逆引擎R,R'。利用R去推動R'反轉,可以證明R不能比R'更有效應,如§21;同時利用R'去推動R反轉,R'亦不能比R更有效應。故R及R'有相等的效應。

23.可逆引擎工作於二已知溫度間之理論 (The theory of a reversible engine working between two given temperatures)

可逆引擎於溫度t_1吸進熱Q_1,於溫度t_2放出熱Q_2,因可逆引擎之效率均相同,$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$或$1-\frac{Q_2}{Q_1}$僅爲t_1及t_2之函數;即$\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,t_2)$。

現討論兩個如此引擎,第一個引擎於溫度t_1吸進熱Q_1,同時於溫度t_2放出熱Q_2,該放出之熱Q_2,於溫度t_2爲第二引擎所吸進,該引擎於溫度t_3放出熱Q_3。故

$$\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,t_2),\ \frac{Q_2}{Q_3}=f(t_2,t_3)。$$

因其效應爲可逆過程於溫度 t_1 吸進熱 Q_1,於溫度 t_3 放出熱 Q_3(二可逆引擎聯合作用),

$$\frac{Q_1}{Q_3}=f(t_1,t_3)。$$

∴ $$f(t_1,t_2)\cdot f(t_2,t_3)=f(t_1,t_3),$$

或 $$f(t_1,t_2)=\frac{f(t_1,t_3)}{f(t_2,t_3)}$$

現設 t_3 爲一標準溫度,t_1,t_2 爲變量。故 t_3 可由 $f(t_1,t_3)$ 及 $f(t_2,t_3)$ 消去,故 $f(t_1,t_3)$ 及 $f(t_2,t_3)$ 可書作 $\psi(t_1)$ 及 $\psi(t_2)$。

故 $$f(t_1,t_2)=\frac{\psi(t_1)}{\psi(t_2)},$$

∴ $$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\psi(t_1)}{\psi(t_2)}。$$

24.湯姆孫的絕對熱力溫度標 (Thomson's absolute thermodynamical scale)

湯姆孫❷覺得可逆引擎之性質,可以用來比較二溫度 t_1,t_2,溫度標依賴函數 ψ 所選擇之形式;同時任何此種溫度標,必須與任何特質之本性無關,如可逆引擎之性質,不依賴其工作質之本性。他最後選擇一種溫度標,其函數 ψ 與 t 成比例,故 $\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{t_1}{t_2}$,並於他的論文「熱之動力理論」❸ (The dynamical theory of heat) 內,以文字說明絕對溫度爲:「二溫度絕對值之比,爲在一理想熱力引擎內,所

吸進之熱與放出之熱之比,該理想引擎以一熱源及一發冷器,工作於一較高及一較低之二溫度間」。

一熱力學的溫度計,必須含有一組可逆引擎,每個引擎於其循環做同量之功 W。第一個引擎於溫度 t_1 吸進熱 Q_1,並於溫度 t_2 放出熱 Q_2; 第二個於溫度 t_2 吸進第一個所放出之熱 Q_2,並於溫度 t_3 放出熱 Q_3,如此繼續下去。

現 $$W=Q_1-Q_2=Q_2-Q_3=\cdots\cdots\text{等等。}$$

及 $$\frac{Q_1}{t_1}=\frac{Q_2}{t_2}=\frac{Q_3}{t_3}=\cdots\cdots\cdots\text{等等。}$$

$$\therefore\quad t_1-t_2=t_2-t_3=\cdots\cdots\cdots\text{等等。}$$

於該種方式,絕對標之等溫間隔是表明了。熱量 Q_1,Q_2,……由一引擎到另一引擎,其熱量之減少與溫度降低 t_1,t_2,……成比例,所以當 $t=0$,沒有熱通過去,同時該質爲在最低之可能溫度極限,故熱力學第一定律,導出絕對熱力學的溫度標之寒點,爲最低溫度的結論。

25. 工作於二已知溫度間之可逆引擎效率 (The efficiency of a Reversible engine working between two given temperatures)

設熱源及發冷器之溫度爲 t_1 及 t_2。

$$\text{效率}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1},\text{此處}\frac{Q_1}{t_1}=\frac{Q_2}{t_2},$$

$$\therefore\quad\text{效率}=\frac{t_1-t_2}{t_1}\ \text{或}\ 1-\frac{t_2}{t_1},$$

該效率爲任何引擎可達的最高效率,引擎於温度 t_1 吸進熱,於温度 t_2 放出熱。

引擎吸進熱量 Q_1,可達之最高工作爲 $Q_1\left(1-\frac{t_2}{t_1}\right)$。

故若熱量 Q 可於温度 t 及最低温度 t_0 利用時,則其可達的最高機械工作爲 $Q\left(1-\frac{t_0}{t}\right)$。

由嘎爾諾,焦耳,克勞修,湯姆孫等聯合工作所得的有名公式 $\left[\text{效率}=Q\left(1-\frac{t_0}{t}\right)\right]$,由他們那時起,已成爲許多應用熱力學原理的物理及化學理論重要的改進基礎。

26.理想氣體之嘎爾諾循環 (Carnot's cycle for a perfect gas)

關於一理想氣體 $pv=Rt$,此處 t 爲理想氣體温度計上之絕對温度。

等温曲線 ab,cd 爲 $pv=Rt_1$, $pv=Rt_2$。

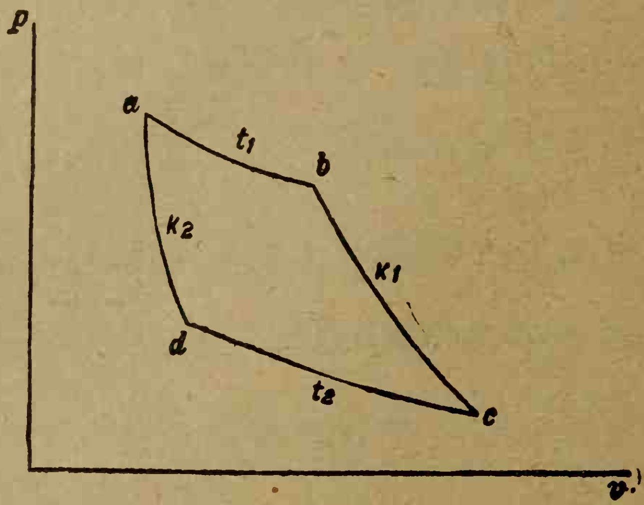
絕熱曲線 bc,ad 爲 $pv^\gamma=K_1$, $pv^\gamma=K_2$。

利用第一定律,$dQ=dE+pdv$。當一理想氣體的 E 僅爲 t 之函數時,沿 ab 線之 E 爲常數,故 $dE=0$。

$\therefore$ 沿 ab $\quad dQ=pdv$。

$\therefore$ 沿 ab 吸進之熱爲

$$Q_1=\Sigma dQ=\int_{v_a}^{v_b}pdv=Rt_1\int_{v_a}^{v_b}\frac{dv}{v}=Rt_1\log\left(\frac{v_b}{v_a}\right),$$



第八圖

所以沿 cd 線放出之熱爲,

$$Q_2 = Rt_2 \log\left(\frac{v_c}{v_d}\right)。$$

於 a 點, $pv = Rt_1$, $pv^\gamma = K_2$,

$$\therefore \quad v_a^{\gamma-1} = \frac{K_2}{Rt_1};$$

於 b 點, $pv = Rt_1$, $pv^\gamma = K_1$,

$$\therefore \quad v_b^{\gamma-1} = \frac{K_1}{Rt_1},$$

$$\therefore \quad \frac{v_a}{v_b} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}},$$

所以

$$\frac{v_d}{v_c} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}},$$

$$\therefore \quad \frac{v_b}{v_a} = \frac{v_c}{v_d},$$

$$\therefore \frac{Q_1}{Q_2}=\frac{t_1}{t_2}.$$

此結論證明在一理想氣體溫度計上,二溫度之比,與其在湯姆孫絕對溫度標上之比相同。

因永久氣體的行動,很近似一理想氣體,故由實際氣體溫度計所記錄的二溫度之比,與由湯姆孫絕對溫度標所得者相差極微。

於後章卽將證明焦耳及湯姆孫的已知氣體之多孔插頭冷卻效用實驗,如何可以計算該氣體溫度計上二溫度,在湯姆孫絕對溫度標上之比值。於該種方程式,在大氣下,沸水與溶冰之絕對溫度之比爲1.365。❹

取該二溫度間之度數爲湯姆孫溫度標 100, 同時設溶冰之溫度,在該溫度上爲x,故 $\frac{100+x}{x}=1.365$, x可以決定。湯姆孫找着 x 之值爲273.7,但較確之值爲273.1,故在大氣壓下,溶冰之絕對溫度爲273.1,沸水爲373.1。因此,若於大氣壓下,冰之溶點至水之沸點爲 100 湯姆孫度,則湯姆孫度標之絕對零點,爲冰之溶點下273.1度。

於低溫度工作時,熱力學的溫度標(卽絕對溫度標)之重要,甚爲明顯。氣體溫度計於低溫度時,發生不規則之行動,其溫度僅能以根據湯姆孫的溫度標之熱力學的計算求得。

附　　錄

❶ Phil. Mag. 1845.
❷ Proc. Camb. Phil. Soc. June 1848.
❸ Coll. Papers, V. I. p. 235.
❹ Phil. Trans. 1854.

第三章　機械能之散逸;熵

(Dissipation of mechanical energy; entropy)

27.關於可逆循環之噶爾諾克勞修方程式 (The Carnot-Clausius equation for a reversible cycle) —— 討論一可逆循環作用系

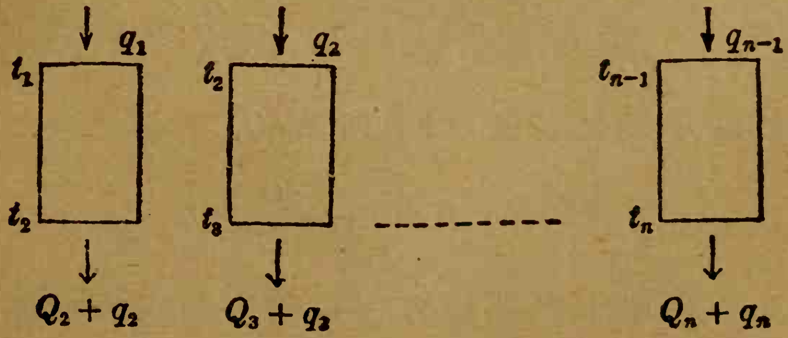
分該循環爲 n 部份, n 爲一極大的數目,該循環作用時,於温度 t_1 吸進熱 Q_1,於温度 t_2 吸進熱 Q_2,如此連續下去。

討論 $(n-1)$ 個可逆引擎,該引擎之

第一個於温度 t_1 吸進熱 q_1,同時於温度 t_2 放出熱 Q_2+q_2,

第二個於温度 t_2 吸進熱 q_2,同時於温度 t_3 放出熱 Q_3+q_3,

這樣繼續下去,如下圖所示:



第九圖

全部觀之,這些引擎於溫度 t_1 吸進熱 q_1,於 t_2 放出 Q_2,於 t_3 放出 Q_3,……於 t_{n-1} 放出 Q_{n-1},於 t_n 放出 (Q_n+q_n)。

該系於溫度 t_1 吸進 Q_1,於 t_2 吸進 Q_2,……於 t_n 吸進 Q_n。

該種引擎與該系,組成一複式可逆循環系;關於該循環系,其實際於溫度 t_1 吸進之熱爲 Q_1+q_1,實際於 t_n 輸出之熱爲 q_n。

$$\therefore \qquad \frac{Q_1+q_1}{t_1}=\frac{q_n}{t_n}。$$

但關於各個引擎,

$$\frac{Q_2+q_2}{t_2}=\frac{q_1}{t_1},$$

$$\frac{Q_3+q_3}{t_3}=\frac{q_2}{t_2},$$

....

$$\frac{Q_n+q_n}{t_n}=\frac{q_{n-1}}{t_{n-1}}。$$

以上之諸方程式相加得

$$\frac{Q_1}{t_1}+\frac{Q_2}{t_2}+\frac{Q_3}{t_3}+\cdots\cdots+\frac{Q_n}{t_n}=0,$$

或關於極小變化,於溫度 t 吸進熱 dQ,

$$對於可逆循環\ \Sigma\frac{dQ}{t}=0。$$

此即噶爾諾克勞修方程式,該方程式的重要證明,爲湯姆孫❶所決定。

28.不可逆循環(Irreversible cycle)

若Q_1爲不可逆引擎於溫度t_1所吸進之熱,Q_2爲其於溫度t_2放出之熱,於t_1及t_2間,此引擎較可逆引擎之效率小

即 $\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}<\frac{t_1-t_2}{t_1}$。

$$\therefore \qquad 1-\frac{Q_2}{Q_1}<1-\frac{t_2}{t_1},$$

或
$$Q_2t_1>Q_1t_2,$$

或
$$\frac{Q_2}{t_2}>\frac{Q_1}{t_1}。$$

現討論一不逆循環作用系。

設其工作之形式如前節,以$(n-1)$個可逆引擎連絡,並用才證明之結果,因該複式系爲不可逆,故

$$\frac{Q_1+q_1}{t_1}<\frac{q_n}{t_n},$$

如前,$\frac{Q_2+q_2}{t_2}=\frac{q_1}{t_1}$, ... $\frac{Q_n+q_n}{t_n}=\frac{q_{n-1}}{t_{n-1}}$。

相加得

$$\frac{Q_1+q_1}{t_1}+\frac{Q_2+q_2}{t_2}+\frac{Q_3+q_3}{t_3}++\cdots\cdots+\frac{Q_n+q_n}{t_n}<\frac{q_n}{t_n}$$
$$+\frac{q_1}{t_1}+\frac{q_2}{t_2}+\cdots\cdots+\frac{q_{n-1}}{t_{n-1}},$$

$$\therefore \quad \frac{Q_1}{t_1}+\frac{Q_2}{t_2}+\frac{Q_3}{t_3}+\cdots\cdots+\frac{Q_n}{t_n}<0。$$

或對於不可逆循環$\Sigma\frac{dQ}{t}<0$。

29. 自然過程中之機械能的散逸 (The dissipation of mechanical energy in natural process)

在任何可逆過程中,由機械能而產生之熱,則該過程之反轉,熱又可恢復爲機械能;並無機械能散逸(或耗費),牠可由該系本身使其恢復。

然在宇宙間之自然變化,均爲不可逆的變化;一系之開始狀態,不能由其本身之努力可以恢復,必需一種人力而後可;恢復其開始狀態時,該系必由外面吸入機械能,就是說一種自然變化,必散逸機械能。(能之本身並不減少,不過可用於機械的工作部份減少)。

現討論一些不可逆之過程。

(i) 因摩擦而生熱。

用下落重量轉動水中輪葉,水因本身與輪葉間之摩擦而發熱,焦耳由該實驗決定熱之機械當量。於該系之終,除了利用外界的新機械能力,不能使其回復原有的狀態。因爲下降,該重量做了機械工作 W,水則接收了熱 W。恢復該系原有之狀態,熱 W 必須由水中移去,並將該重量舉起至其原有之水平。若 t 爲水之溫度,由熱 W 可得之機械工作最高值爲 $W\left(1-\frac{t_0}{t}\right)$,此處 t_0 爲可用之最低溫度,同時 $W\left(1-\frac{t_0}{t}\right)$ 不足升起該重量至其原有之水平。不足之機械工作爲 $\frac{Wt_0}{t}$,該量消失於其過程中並不能恢復。

(ii)熱之傳導

設熱量Q,因傳導作用由溫度爲t_1之一端,沿金屬桿移至溫度爲t_2之他端($t_1>t_2$)。

若可用之最低溫度爲t_0,移動前,由熱可得之機械工作爲

$Q\left(1-\frac{t_0}{t_1}\right)$,移動後可得之機械工作爲$Q\left(1-\frac{t_0}{t_2}\right)$。

消失之機械能等於

$$Q\left(1-\frac{t_0}{t_1}\right)-Q\left(1-\frac{t_0}{t_2}\right) \text{或} Qt_0\left(\frac{1}{t_2}-\frac{1}{t_1}\right),$$

該量爲E,因$t_1>t_2$。

(iii)氣體衝入眞空(如焦耳實驗)

圓筒A內之氣體在壓縮下,讓其衝入一眞空圓筒B內,因此而充滿兩個容器。若假定該氣爲理想的氣體,則其內能及溫度均不變更。用B內之活塞,漸漸將氣體驅回A內,其開始之狀態可因此而恢復。

於此過程中,氣體之內能不變(因理想與其體積無關),故由方程式$dQ=dE+dW$, $dQ=dW$,或所作之機械工作,等於給與氣體之熱。

設W爲所做之機械工作,或爲給與氣體之熱。欲恢復其開始狀態時,必須取去熱W;由熱W可得出之機械工作爲$W\left(1-\frac{t_0}{t}\right)$,此處$t$爲氣體之溫度,$t_0$爲可用之最低溫度。

故於恢復其開始之狀態時,所耗費之機械工作爲 $W-W\left(1-\frac{t_0}{t}\right)$ 或 $\frac{Wt_0}{t}$。該量爲於其最初之過程中所耗費之機械工作。

[若 v 爲 A 之體積,v' 爲 B 之體積,$W=\int_v^{v+v'} pdv=\int_v^{v+v'}\frac{Rtdv}{v}=Rt\log\left(\frac{v+v'}{v}\right)$,同時其散逸之功爲 $Rt_0\log\left(\frac{v+v'}{v}\right)$。]

湯姆孫首先感覺到在宇宙間,用能做機械工作時,該能有漸漸變小之傾向,他並於1854年 ❷ 以文字作下之說明:「於現在物質世界中,機械能有一種散逸的傾向」。

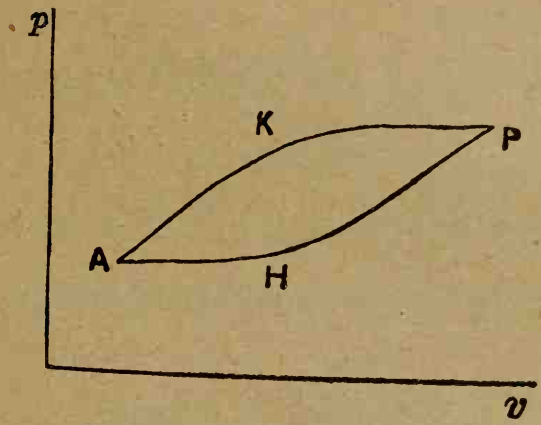
最後他於1874年 ❸ 用分子理論,去解釋能之散逸。按分子理去推求,則人類若欲將現在之一切不可逆過程變爲可逆過程,除非每個分子有一微小生物❹ 受人類之號令而領其運動。惟人無指揮每個分子之能力,故雖在放射與低壓下,吾人可以多少見得湯氏❺ 與馬氏可想像之運動,而能之散逸實爲絕對不可避免者。

30.熵(Entropy)

當湯姆孫發展其機械能的散逸原理時,克勞修於1855年,用熵之觀念,來說明同樣的概念。

若於一可逆變化中,質於溫度 t 時,吸進熱 dQ,$\frac{dQ}{t}$ 謂爲質之熵的增加。以 $d\phi$ 表示該量,則得 $dQ=td\phi$。

若質經可逆路徑 AKP,由狀態 A 而達狀態 P,則沿 AKP 熵之增加爲 $\Sigma\frac{dQ}{t}$;



第十圖

同時,若經可逆路徑 AHP,則沿 AHP 熵之增加亦爲 $\Sigma\frac{dQ}{t}$.

但 $AHPK$ 爲一可逆循環,故 $\Sigma\frac{dQ}{t}=0$,

$$\therefore\quad \text{沿 } AKP \text{ 之 } \Sigma\frac{dQ}{t}+\text{沿 } PHA \text{ 之 } \Sigma\frac{dQ}{t}=0.$$

$$\text{或沿 } AKP \text{ 之 } \Sigma\frac{dQ}{t}=\text{沿 } AHP \text{ 之 } \Sigma\frac{dQ}{t}.$$

故由 A 至 P 熵之增加,與由 A 至 P 之路線無關,或 $\phi_P-\phi_A$ 與由 A 至 P 之路徑無關,僅依 A,P 之狀態而定。若取狀態 A 之熵爲零時,則由 A 經任何可逆路徑而至任何他狀態,其熵 ϕ 爲 $\Sigma\frac{dQ}{t}$.

31.自然過程中熵之增加(Increase of entropy in natural process)

若一質經一不可逆過程,由此態而至他態時,其熵之增加 $\Sigma \frac{dQ}{t}$ 與該質經任一可逆過程,由第一態而至第二態時所增加者相同。

例如焦耳的實驗,此處之氣體壓縮於圓筒 A 內,而衝入眞空圓筒 B,由是充滿容器 A 及 B。

設該氣爲理想氣體,則其溫度不變;在第一態時,氣體有體積 v 及溫度 t,在其末了狀態,則有體積 $(v+v')$ 及溫度 t。

此種狀態變化,可以下之可逆過程發生。

設氣體之體積 A 慢慢膨脹,而壓出 B 內之活塞,但在膨脹之各階段,使外壓力僅比氣體壓力稍小,並使熱由容器之壁流入氣體,由是保持其溫度爲常數,由此而達第二狀態。

在不逆過程中,熵之增加等於 $\Sigma \frac{dQ}{t}$,在可逆過程中,因 t 爲常數,故熵之增加 $=\frac{1}{t}\Sigma dQ=\frac{Q}{t}$,此處 Q 爲吸進之熱。在可逆過程中,E 爲常數,

$$\therefore \quad dQ=dW, \text{或 } Q=W$$

同時熵之增加 $=\frac{W}{t}$,此處 W 爲氣體在可逆膨脹所作之功

$$\frac{W}{t}=\frac{1}{t}\int_{v}^{v+v'} p\,dv=R\int_{v}^{v+v'}\frac{dv}{v}=R\log\left(\frac{v+v'}{v}\right),$$

此處 v, v' 爲 A, B 之體積。

由是可以察出

(i) 在不可逆之過程中,雖未吸進外熱,但有熵之增加;

(ii)在此實驗中,湯姆孫的能之散逸 t_0 倍克勞修熵之增加(p. 34)。

再者,在不可逆過程中之熱的傳導,熱量 Q 由溫度爲 t_1 之 A 而傳至溫度爲 t_2 之 $B(t_1>t_2)$, A 失去之熵爲 $\frac{Q}{t_1}$, B 取得之熵爲 $\frac{Q}{t_2}$,在此整個系內,熵之增加爲 $Q\left(\frac{1}{t_2}-\frac{1}{t_1}\right)$, 該量爲正。

由是得知在自然過程中,有熵之增加,或如克勞修所說「宇宙內之熵傾向於最高值」。湯姆孫之意見爲有用之能力,常常損失而不獲得;同時克勞修之意見則爲熵常常可以獲得而不損失,此二種說法表明同一的自然原則

32. 不可逆引擎(Irreversible engine)

由可利用的能及可利用的熵之觀點,來討論工作於二已知溫度間之不可逆引擎,甚有趣味。

(i)湯姆孫。若 Q_1 爲引擎由溫度 t_1 之熱源吸進的熱,同時熱量 Q_2 放出至溫度爲 t_2 之發冷器上,則效率較可逆引擎之效率小,或 $\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}<\frac{t_1-t_2}{t_1}$。

故 $$\frac{Q_2}{t_2}>\frac{Q_1}{t_1}。$$

該引擎在温度 t_1 接收熱 Q_1,在温度 t_2 接收熱 $-Q_2$,並作功

$$W=Q_1-Q_2$$

若可用之最低温度為 t_0,引擎由熱源及發冷器接收能,可用於機械工作者為

$$Q_1\left(1-\frac{t_0}{t_1}\right)-Q_2\left(1-\frac{t_0}{t_2}\right)-W$$

或 $$t_0\left(\frac{Q_2}{t_2}-\frac{Q_1}{t_1}\right);$$

該量為正 $\left(\frac{Q_2}{t_2}>\frac{Q_1}{t_1}\right)$。

但於循環之終結,引擎恢復其開始時之情形。故在引擎內發生之不可逆過程(如由一部份至他部份之熱的傳導,阻力及節流等),散逸由熱源及發冷器吸進之有用能力 $t_0\left(\frac{Q_2}{t_2}-\frac{Q_1}{t_1}\right)$。

若擎引為可逆,則 $\frac{Q_2}{t_2}=\frac{Q_1}{t_1}$,故無能力散逸。

(ii) 克勞修。熱源失去熵 $\frac{Q_1}{t_1}$;同時發冷器取得熵 $\frac{Q_2}{t_2}$;此二者獲得之熵為 $\left(\frac{Q_1}{t_1}-\frac{Q_2}{t_2}\right)$。引擎完成其循環後,其狀態與開始時相同,同時牠的熵不變。故在循環終結,全系所獲得之熵為 $\left(\frac{Q_2}{t_2}-\frac{Q_1}{t_1}\right)$。

在此種情形,湯姆孫機械能之散逸,t_0 倍於克勞修熵之增加。

33.不可逆循環(Irreversible cycle)

以上之結果,很易擴張至不可逆循環之情況,在任何階段,dQ 爲吸進之熱,同時 t 爲相應之溫度。

熱源及發冷器在循環中失去之熵爲 $\Sigma \frac{dQ}{t}$; 在循環終結之引擎情況,與其開始時相同,所以其熵無變化。故獲得之熵爲 $-\Sigma \frac{dQ}{t}$,此量爲正(前已證明對於不可逆循環 $\Sigma \frac{dQ}{t} < 0$)。

再者,引擎由熱源及發冷器接收之有用能爲

$$\Sigma dQ\left(1-\frac{t_0}{t}\right)-W,$$

此處 W 爲在此循環所作之功。引擎循環終結之情形與開始相同;故有用之能已散逸於引擎內。

現 $\Sigma dQ = W$,

$$\therefore \text{散逸的機械能} = -t_0 \Sigma \frac{dQ}{t}.$$

34.熵與或然率(Entropy and probability)

湯姆孫之**能的散逸分子說**(1874)⑪可爲參考;在其一附錄中,他由**或然率說**的觀點,來討論不可逆問題。

他想像一容器含有空氣,空氣內氧與氮之比以1:4均匀的擴散。在一些時間後,若全容器體積五分之一的某部

份,爲氧所佔有,其餘五分之四爲氮所佔有時,其或然率爲何?即二氣體完全反轉,其擴散過程之或然率爲何?已找出之結果爲

$$p=\left(\frac{1}{5}\right)^n\left(\frac{4}{5}\right)^{4n},$$

此處 p 爲或然率,n 爲氧之分子數,$4n$ 爲氮之分子數。

若有5立方厘米(c.c.)之空氣,每立方厘米氣體之分子數 $n=2.7\times10^{19}$.

現在

$$\log_{10}p=8n\ \log_{10}2-5n\ \log_{10}5=n(13\ \log_{10}2-5),$$

$$\left[\because \log_{10}p=(8n\log_{10}2-5n\log_{10}5)=n\left(8\log_{10}2-5\log_{10}\frac{10}{2}\right),\right.$$

$$\left.=n(13\ \log_{10}2-5)\right]。$$

$$\therefore\quad \log p=(-1.08661)n,$$

$$p=10^{-(1.08661)n}\quad=10^{-28338\times10^{15}}。$$

或 $p=10^{-N}$,此處 N 爲含有20個數字的數;同時指數 N 之增加與所取之空氣體積成比例。

此結果證實反轉擴散之或然率甚小,決不能觀察有反轉擴散;即擴散爲不可逆的。

35. 熱力學上的新境界,於1877年❼被波爾茲曼(Boltzmann)所開發,他利用克勞修之原理——一系傾向於較大之熵的增加——及一系分子傾向於較大之發生或然率(probability of occurrence)狀態原理,證明一分子系的

每一狀態,其熵與發生或然率之對數成比例。

由是推得

$$\frac{1}{Rt}=\frac{d}{dE}(\log_{10}W),$$

此處 W 爲該系之能,爲 E 之或然率。上式實卽在 $dQ=td\phi$ 方程式內,以 $R\log_{10}W$ 代熵 ϕ 而得者蒲郎克 (Planck) 的輻射公式❽(卽頻率爲 ν 之振子的平均能)

$$Rt\frac{x}{e^x-1}, \text{此處 } x=\frac{h\nu}{Rt}$$

亦卽利用該方程式及其本人之著名的 $(h\nu)$ 能量子觀念所演出。

36.絕熱變化(Adiabatic change)

絕熱變化爲可逆的,並無熱加入或離開該系。因 $dQ=td\phi$,而 $dQ=0$, $\therefore d\phi=0$,卽在此變化中,ϕ 爲常數。

故絕熱曲線爲定熵曲線。

37.熵-溫圖(Entropy-temperature diagram. Willard Gibbs)

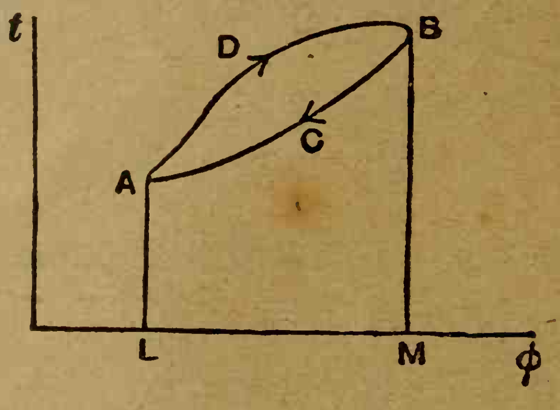
質之狀態,以坐標爲(ϕ,t)之點表之。等溫曲線爲平行於 ϕ 軸之直線,絕熱曲線爲平行於 t 軸之直線。

設質由可逆路徑 ADB 從 A 而達 B 點。

$$\text{吸進之熱爲 } \Sigma dQ=\Sigma td\phi=\int_A^B td\phi=\text{面積 } ADBML,$$

或 ADB 路徑下之面積

所以由路徑 BCA 從 B 到 A,放出之熱,等於路徑 ACB



第十一圖

下之面積。

故 $ADBCA$ 循環吸進之熱，等於上述二面積之差，亦即等於循環圖形之面積。

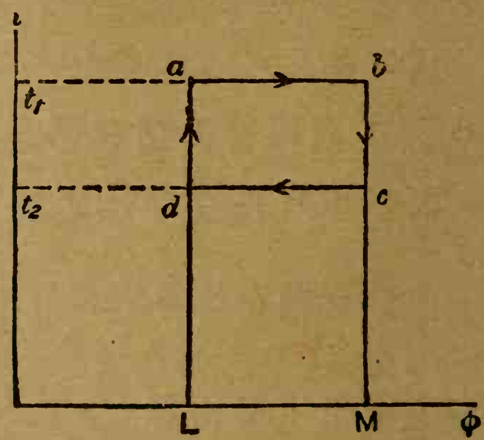
由第一定律 $dQ=dE+dW$，一全循環後，E 之值不變，故 $dE=0$，$\therefore dQ=dW$ 或吸進之熱，等於所作之機械功。

故全循環所作之功，亦等於循環圖形之面積。

38. 噶爾諾循環之 ϕ-t 圖形 (The ϕ-t diagram for Carnot's cycle)

ab 及 dc 爲等溫曲線，bc 及 ad 爲絕熱曲線；該循環之圖形爲一長方形。

由熱源吸進之熱 Q_1，等於在 ab 下之面積，放出至發冷器之熱 Q_2，等於在 dc 下之面積。



第十二圖

$$\therefore \quad \frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\text{在 } ab \text{ 下之面積}}{\text{在 } dc \text{ 下之面積}}=\frac{aL}{dL}=\frac{t_1}{t_2}。$$

1873年⑩吉柏氏(Willard Gibbs)於其「熱力學的圖解法」中,首先決定ϕ-t圖形,該種圖形對於研究蒸氣機關,有重要的應用,吉柏氏最先僅以圖形討論噶爾諾循環。

39.熵之計算 (Calculation of entropy)

現討論一理想氣體,其$dQ=c_v dt+pdv$,

$$\therefore \quad td\phi=c_v dt+pdv,$$

$$d\phi=c_v\frac{dt}{t}+\frac{pdv}{t},$$

$$\because \quad pv=Rt,$$

$$\therefore \quad d\phi=c_v\frac{dt}{t}+R\frac{dv}{v},$$

$$\therefore \phi=c_v \log_{10}t+R\log_{10}v+C。$$

常數C之值隨氣體當ϕ為零時之體積及溫度而變。

此結果係基於氣體之特性方程式及其c_v為常數之假定。

40.克倫達耳蒸汽表⑪ (Callendar's steam table)

克倫達耳提出一特性方程式來代表實用溫度(0°到250°C.)區域內之蒸汽行為,並用以計算在此區域內蒸汽之熵及其他熱力量(Thermodynamical quantities)。在上述之溫度間,一磅蒸汽(飽和)之熵為2.17至1.47$\frac{\text{lb. cal.}}{\text{deg. C.}}$。

附　　錄

❶ Coll. Papers, Vol. I. p. 236.

❷ Coll. Papers, Vol. I. p. 511.

❸ Coll. Papers, Vol. V. p. 11.

❹ Letter from Clerk Maxwell to Lord Rayleigh—Life of Lord Rayleigh, by his son, p. 47.

❺ Sir J. Larmor's Obituary Notice of Lord Kelvin, Proc. Roy. Soc. 1908.

❻ Coll. Papers, Vol. V. p. 11.

❼ Vorlesungen über Gas-theorie, p. 42.

❽ La Théorie du Rayonnement et les Quanta, Gauthier-Villars, 1912, p. 104.

❾ Trans. Connecticut Acad. II, Coll. Papers, Vol. I. p. 9.

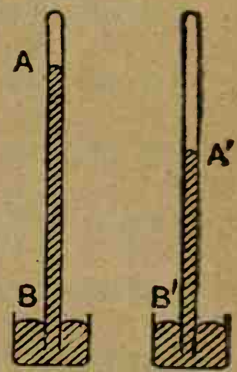
❿ The Callendar Steam Tables. 1915.

第四章　流體熱力學;態之變化

(Thermodynamics of a fluid; change of state)

41.蒸氣(Vapour)

AB 爲氣壓計之水銀柱,A 以上爲眞空。若將幾滴揮發液體,如醚,引入 B 處而升至眞空部份時,該液體揮發後,水銀柱降至 A′,蒸氣之壓力,以 A 與 A′之水平差量度之,導入多量的醚,A′再行降低,待至達到 A′表面之滴,不能再行蒸發並保留爲液體之狀態時,A′停止下降。在此狀態之蒸氣,謂之「**飽和蒸氣**」(Saturated vapour);該蒸氣所作用之壓力,謂爲「**飽和壓力**」或簡稱曰「**蒸氣壓力**」(Saturated Vapour pressure or vapour pressure)。某已知液體之蒸氣壓力,其值隨做實驗時之溫度而變。溫度升高,其值增加;溫度降低,其值減小。



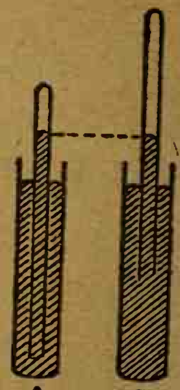
第十三圖

在飽和前之諸階段,新的液體引入後,仍能繼續蒸發,該蒸氣謂爲**非飽和**(Unsaturated)。

所有氣體爲非飽和蒸氣時,此種蒸氣幾乎可以適合 $pv=Rt$, 且距其液化點愈遠,則愈形接近;故於定溫度下,若體積減小,則壓力增大。

42.飽和蒸氣與其液體接觸,於定温度下,有一種性質即當體積變化時,其壓力爲常數。此現象可以下之實驗證明之。

圖A代表一氣壓計管,含有與液體接觸之飽和蒸氣。該管放於深容器。若該管升高至B圖之位置,水銀柱之水平不變蒸氣仍與其液體接觸。蒸氣之體積已經增加,但其壓力不變。

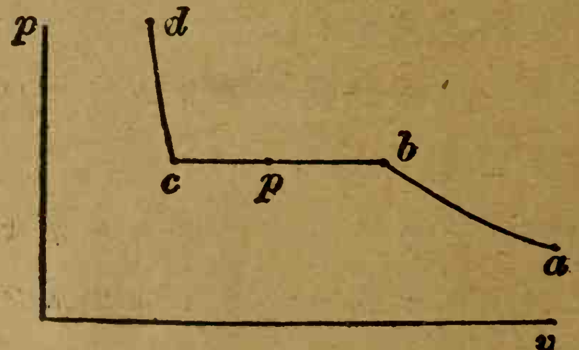


第十四圖

當由A至B時,新的液體蒸發,以保持其壓力爲常數;若該管再降至A之位置,前蒸發之液體,再由蒸氣凝結而重現爲液體。

43.液體及其蒸氣之等温曲線(Isothermals of a liquid and its vapour)

下圖代表流體等温曲線的一部份。該流體非飽和蒸氣之狀態爲a。設其壓力於等温度下增加。蒸氣沿ab縮小,待至b點始成爲飽和。某一氣體,飽和發生於某一定之壓



第十五圖

力,該壓力隨溫度而異。如壓力一定,則體積減小時,凝結開始,待其完全變爲液體狀態 c。沿 bc 線,該質爲蒸氣與液體不同比之混合物。當壓力增加時,液體之壓縮甚微,如 cd 線所示。

於 bc 線上任一點 p,僅有一部份之液體;設 x, $1-x$ 爲單位質量混合物內液體與蒸氣之重。

若 v_p, v_b, v_c 爲單位質量之混合物,蒸氣,液體之體積,故

$$v_p = xv_c + (1-x)v_b$$

或

$$x = \frac{v_b - v_p}{v_b - v_c} = \frac{pb}{bc}。$$

∴液體與蒸氣重之比爲 $pb : bc$。

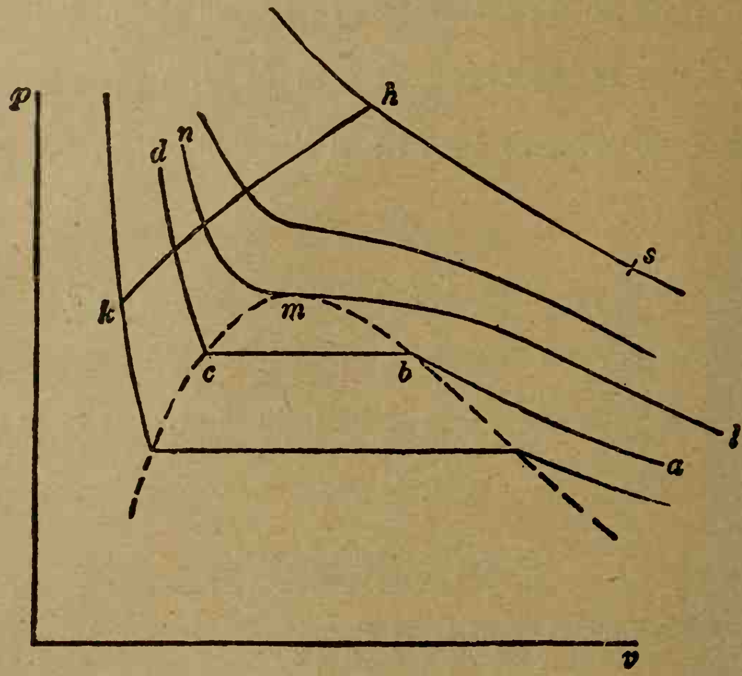
故 p 點指出混合物之壓力,體積,及其組成。

44. 流體之液氣二狀態之連續性(Continuity of the liquid and gaseous state of a fluid)。

於一相當的溫度及壓力限程內,炭酸之等溫曲線,安朱❶ (Andrews)首先繪出。圖形如下:

$abcd$ 爲上節所討論之等溫曲線的形式(§43)。

直線部份 bc,相當於液體及蒸氣混合物凝結之狀態,溫度升高,則此部份縮短,等溫曲線 lmn 之直線部份則完全消失。在 m 點,蒸氣變成爲液體,無須凝結;故在 m 點,蒸氣與液體在外表上,是不能辨別。安朱稱 m 點爲「臨界點」(critical point),與此點相當之溫度,體積,壓力,謂之「臨界溫度」,「臨界體積」,「臨界壓力」。在實驗上,當含有一部分



第十六圖

液體與一部分蒸氣的流體,突然使成爲均勻現象,而不能辨別其分離表面時,臨界點可由此找出。

點曲線 (dotted curve) 分圖形爲二區域;該曲線內之區域,液體與蒸氣之混合物可以存在;在該曲線外之區域,僅液體或蒸氣可以存在。故二狀態變化所經之路線,若通過點曲線內之區域,始可發生凝結或蒸發。

若流體由汽體狀態 h 以連續過程經 hk 線而至液體狀態 k,則在全過程中,該流體永保其均勻狀態。

45. 氣體之液化(liquefaction of gases)

若氣體等溫壓縮時之溫度,高於臨界溫度(該溫度相當於等溫曲線 lmn 之溫度),其路線式樣爲 hs,該路線

不過點曲線內之區域,故無凝結發生。

故氣體必先冷卻至臨界溫度下,始可使其液化,法拉第於1826年卽已預言此種性質。

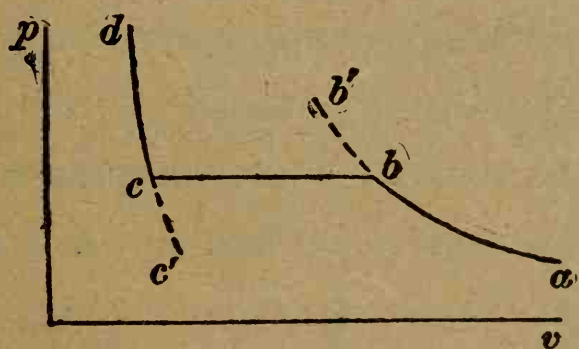
下面爲幾種物質的臨界溫度及臨界壓力:

炭酸	31°C.	72大氣壓
氧	−119°C.	58大氣壓
氮	−149°C.	28大氣壓
氫	−238°C.	15大氣壓
氦	−264°C.	

46.流體之理想等溫曲線(Ideal isothermal for a fluid)

例如以 $abcd$ 爲水及蒸氣之正常等溫曲線。

若促進凝結之塵質除去時,蒸氣可以壓縮超過飽和狀態而不發生凝結,如 bb' 路線所示。



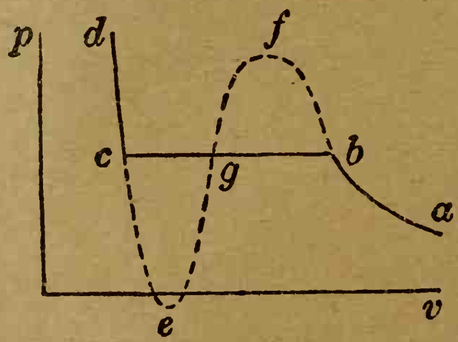
第十七圖

在大氣壓下,若水留意的燒至溫度 150°C., 亦可不發生蒸發,此卽等於水於該溫度之正常壓力下,不發生蒸發,如 cc' 所示。

此二種狀態極不穩定。

湯姆孫(James Thomson)假定:若曲線 bb',cc' 延長,必可繞回互相連接,而成一理想等溫曲線 $abfgecd$。

bf,ce 二部分,相當於很不穩定的實際變化。ef 部分爲



第十八圖

增加壓力而產生體積的增加,任何流體並未實現此種現象,此種變化,爲一完全不穩定的變化。但是,一流體在臨界溫度下之連續理想等溫曲線,若已作成,則實際等溫曲線 $abcd$ 即可找出;即於一相當的壓力水平作 bc 線,使 gfb 之面積等於 ceg 之面積。馬克斯威想像使流體繞 $cegfbgc$ 一週以證明此事。因 $dQ=dE+dW$, 同時 $dQ=td\phi$,得 $td\phi=dE+dW$, 今因 t 爲常數,

$$\therefore t\times(\text{熵之變化})=E\text{之變化}+\text{所作之功。}$$

現在該循環終結後,熵與 E 之值不變。故所作之功爲零,即循環之面積爲零,故正面積 gfb 之大小必等於負面積 ceg。

以此種解釋,若一組理想等溫曲線已知,則每等溫曲線之飽和壓力卽可找出。

能表示此種理想等溫曲線之特性方程式,其形式不一。第一個爲凡得瓦爾所發表。

47.凡得瓦爾方程式 (Van der Waals' equation)

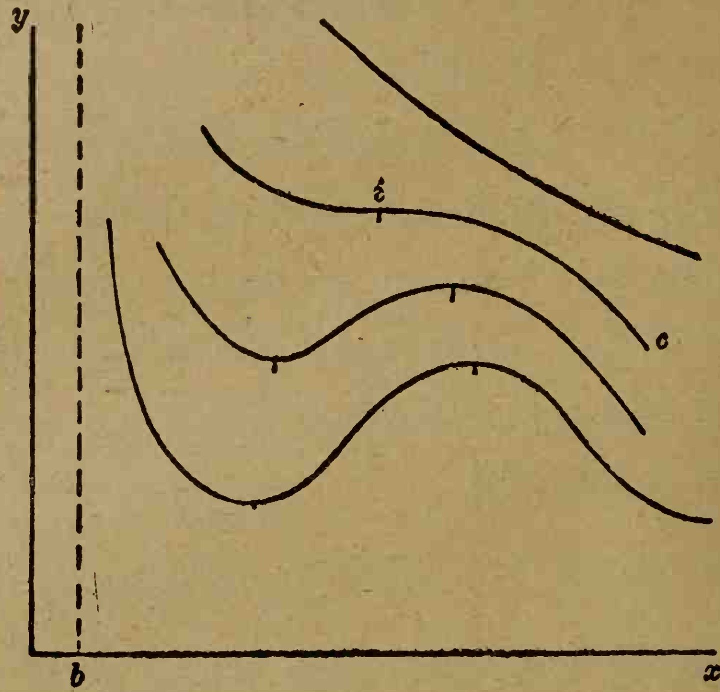
1873年,❷ 凡得瓦爾對於在所有情形下由氣態至液態之流體,提出此特性方程式。該方程式很明顯的解釋了流體的許多重要性質。

該方程式爲 $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=Rt$,此處 a,b,R 爲某一流體之常數,同時根據氣體動力論 (Kinetic theory of gases),常數 b 不能比液體體積相差甚多;$\frac{a}{v^2}$ 一項,代表分子間防阻膨脹❸的吸引力對於壓力的效應。

若縱坐標 y 等於壓力 p,橫坐標等於體積 v,等溫曲線爲曲線 $\left(y+\frac{a}{x^2}\right)(x-b)=k$,$k$ 爲某一等溫曲線之常數;或 $y=\frac{k}{x-b}-\frac{a}{x^2}$。

這些 $x>b$ 部分之曲線如圖所示。

每一曲線,有一個最高值及一個最低值,當 k 增加時,曲線最高值及最低值之橫坐標,漸次接近,待至曲線 c,其橫坐標於曲線 c 上迴折點 (inflection point or point of inflexion) i 重合。在 c 以下之諸曲線爲湯姆孫(James Thom-



第十九圖

son）理想等溫曲線，同時 i 點代表安朱之臨界狀態。故臨界狀態以

$$\frac{dy}{dx}=0, \quad \frac{d^2y}{dx^2}=0.$$

決定之，

或

$$\left.\begin{aligned}\frac{k}{(x-b)^2}&=\frac{2a}{x^3}\\ \frac{k}{(x-b)^3}&=\frac{3a}{x^4}\end{aligned}\right\}$$

由這些方程式及 $y=\frac{k}{(x-b)}-\frac{a}{x^2}$，得

$$x=3b, \quad k=\frac{8a}{27b}, y=\frac{a}{27b^2},$$

或者,若p_0,v_0,t_0為臨界壓力,臨界體積及臨界溫度,

則　$$p_0=\frac{a}{27b^2},\quad v_0=3b,\quad Rt_0=\frac{8a}{27b}。$$

由銳拿(Regnault)之實驗,常數a,b,R對於炭酸均已可算出;臨界溫度及臨界壓力經找出為32°C.,及61大氣壓,以實驗找出之實際數值為31°C.及72大氣壓。因一些他種關係,其符合之程度並不甚佳。例如:實驗證明v_0將近為液體體積之四倍,或$v_0=4b$。

又由上,$$\frac{Rt_0}{p_0v_0}=\frac{8}{3}=2.67\left(\frac{Rt_0}{p_0v_0}=\frac{\frac{8a}{27b}}{\frac{a}{27b^2}\cdot 3b}=\frac{8\times 9\times ab}{27ab}=\frac{8}{3}\right),$$

由此指明在臨界狀態之流體,與理想氣體相差的程度;但由實驗決定之該種比值為3.75(S. Young)❹。

48.簡化方程式(The Reduced equation)

若取臨界壓力,臨界體積及臨界溫度為單位,同時p',v',t'為任意壓力,體積及溫度,而以現述之單位表示,則$p=p_0p',v=v_0v',t=t_0t'$。

凡得瓦爾方程式則成為

$$p_0p'=\frac{Rt_0t'}{v_0v'-b}-\frac{a}{v_0^2v'^2},$$

$$p'\frac{a}{27b^2}=\frac{8at'}{27b^2(3v'-1)}-\frac{a}{9b^2v'^2},$$

$$p'=\frac{8t'}{3v'-1}-\frac{3}{v'^2},$$

$$\left(p'+\frac{3}{v'^2}\right)\left(v'-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}t',$$

取去記號(　'　),

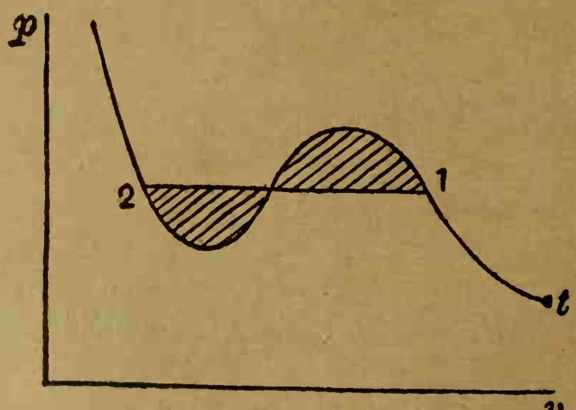
$$\left(p+\frac{3}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}t_{\circ}$$

此處 p,v,t 之單位,爲牠們的臨界值。此即該方程式之簡化形式,同時 p,v,t 之值,爲其壓力,體積,及溫度之「簡化」值。對於某一流體之 a,b,R 等常數均行消去,並且該方程式對所有流體均相同。

所以,若二種氣體有相同的簡化壓力及體積,則亦必有相同的簡化溫度。

49.沸點與壓力之關係 (Boiling point and pressure)

下圖示明溫度爲 t 時之等溫曲線;p,v,t 爲簡化值。此曲線對於所有氣體均相同,其形狀僅隨 t 而變。若線12平行於 v 軸,使有蔭之面積相等,1,2 兩點之位置亦依 t 而定。



第二十圖

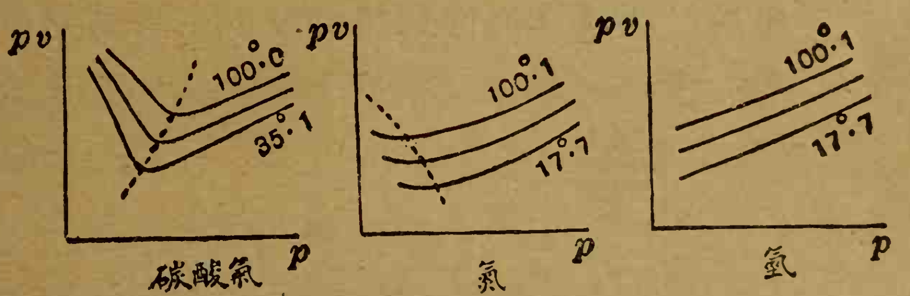
但 2 代表在沸點之液體。故在沸點之簡化壓力,亦隨 t 而變,或在相同之簡化壓力下,所有流體之簡化沸點亦均相同。

上述之理論,曾經楊氏(S. Young)❺之實驗證明。在其實驗中,雖有種種流體出乎簡化方程式軌線之外者,但在苯之鹵素生成物,其符合程度則甚佳。

50.亞美格實驗❻(Amagat's experiment)

亞美格壓縮氣體至極高壓力,並將其結果以曲線表示之,曲線之縱坐標爲 pv,橫坐標爲 p。

對於理想氣體,其等温曲線 $pv=$ 常數必爲平行線 $y=$ 常數(平行於 x 軸之直線)。



第二十一圖

對於炭酸氣,氮,及氫,亞美格找出如上圖所示之曲線形狀。炭酸氣及氮曲線之最低值,均在點曲線上面。

凡得瓦爾方程式論及這些最低值,並決定點曲線之形狀。對於一等温曲線,用其簡化形式爲

$$\left(p+\frac{3}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}\right)=\kappa,$$

此處$\kappa=\frac{8}{3}t$,同時使$y=pv,x=p$,對於一實際氣體之等溫線方程式爲

$$\left(x+\frac{3x^2}{y^2}\right)\left(\frac{y}{x}-\frac{1}{3}\right)=\kappa,$$

或
$$\left(1+\frac{3x}{y^2}\right)\left(y-\frac{x}{3}\right)=\kappa。$$

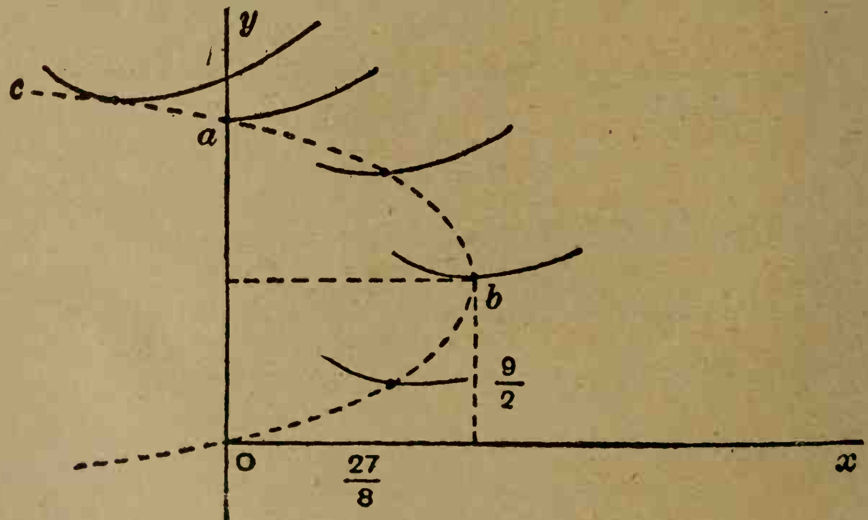
找最低點時,求上式之微分,得

$$3\left(\frac{1}{y^2}-\frac{2x}{y^3}\frac{dy}{dx}\right)\left(y-\frac{x}{3}\right)+\left(1+\frac{3x}{y^2}\right)\left(\frac{dy}{dx}-\frac{1}{3}\right)=0。$$

在最低點,$\frac{dy}{dx}=0$,或

$$\frac{3}{y^2}\left(y-\frac{x}{3}\right)-\frac{1}{3}\left(1+\frac{3x}{y^2}\right)=0。$$

等溫曲線之最低值,均位於點曲線上,此曲線方程式與κ之值無關。



第二十二圖

該方程式簡化後成爲$(9-y)y=6x$,爲一拋物線如第二十二圖所示之$Obac$曲線。

所找出之點曲線,對於炭酸相當於Ob部分,同時對於氮則相當於ab部分。

現在討論經過a點之等温曲線。在此點$x=0, y=9$,所以由方程式$\left(1+\frac{3x}{y^2}\right)\left(y-\frac{x}{3}\right)=\kappa$得

$$\kappa=9,\ 或\ \frac{8t}{3}=9,\ 或\ t=\frac{27}{8}=3.375。$$

故在臨界温度3.375倍以上之温度,最低值沿ac部份,故對於正x無最低值;即對於正p無最低值。此種情形如亞美格氫氣圖所示,此處之温度由17°升至100°C.;氫之臨界温度3.375倍爲3.375×35 abs. =118 abs. =−155°C.,同時亞美格的温度比此尙高。(abs.代表絕對温度,即absolute之縮寫)。

但對於氮氣,其臨界温度3.375倍爲3.375×124 abs.=418 abs.=145°C.,同時亞美格温度亦由17°升至100°C.,均較145°C.爲低,故最低值發現於y軸之右。

魏克新(Witkowshi)❼以空氣作實驗,其温度由−145°升至100°C.,差不多將等温曲線最低值之Oba曲線完全示出。

經過a點之等温曲線之理論簡化温度3.375,與由實驗找出之值同級,由實驗找出之值爲3。

51.他種形式之特性方程式(Other forms of characteristic equation)

他種形式之方程式如

$$p=\frac{Rt}{v-b}-\frac{c}{t(v+a)^2}\text{(克勞修)}^{⑨};$$

$$p=\frac{Rt}{v-b}e^{-\frac{a}{Rtv}}\text{(狄特賽 Dieterici)}^{⑩}$$

$$p=\frac{Rt}{v-b}-\frac{ap^{\frac{1}{3}}}{tv^{\frac{5}{3}}}\text{(李氏)}^{⑪}$$

已經提出,這些方程式所決定的數量結果,較凡得瓦爾方程式所決定者,更形接近。凡得瓦爾方程式決定炭酸氣之臨界溫度及臨界壓力爲31°C.,61大氣壓,克勞修方程式所決定者爲31°C.,77大氣壓;由實驗所得之結果爲32°C.,72大氣壓。再者,由實驗找出在臨界點之$\frac{Rt}{pv}$爲3.75;由凡得瓦爾方程式所決定者爲2.67,但狄特賽方程式所決定之結果爲$\frac{1}{2}e^2$(此處e爲對數基),或3.69,換言之,亞美格的實驗理論,由實驗決定a點之溫度爲3(此處溫度爲簡化溫度,即a點之溫度爲臨界溫度之三倍);凡得瓦爾方程式所決定者爲3.375,狄特賽方程式決定者爲4。

李氏開始用

$$p=\frac{Rt}{v-b}-\phi\,(p,v,t)$$

形式之方程式,選擇函數ϕ之形式,使該方程式與某已知實驗結果相符合;其最後之形式如上所示。該方程式很準確的決定在臨界點$\frac{Rt}{pv}$之比為3.75,並決定亞美格點a之溫度為3.11。

除了所有變數值均可適用之方程式外,尚有其他方程式,如克倫達耳(Callendar)對於蒸氣之方程式,波斯拉特(Berthelot)對於低壓力之方程式,此二方程式僅對於一有限區域內之變數值可以應用。克倫達耳方程式。

$$v=\frac{Rt}{p}+b-\frac{c}{t^n},$$

在編輯蒸氣機常用溫度之蒸氣性質表時,甚有價值,對於蒸氣所用之n值為$\frac{10}{3}$。

附　　錄

❶ Phil. Trans. 1869.
❷ Phys. Memoirs of London Phys. Soc. Vol. I. pt. III.(Translation).
❸ Jeans' Dynamical theory of Gases, Chap. vi.
❹ Phil. Mag. 1892.
❺ Phil. Mag. 1892.
❻ Ann. Chim. Phys. 1881 and C. R. 1888.
❼ Phil. Mag. 1896.
❽ Phil. Mag. 1880.
❾ Ann. der Physik, 1901.
❿ Phil. Mag. 1924

第五章 熱力學的函數

(Thermodynamic functions)

52. 內能(Internal energy)(E)

因 $dE=dQ-dW$,E之增加等於(質吸進之熱)-(質所作之功)。

例如討論在每平方吋300磅壓力下之0°C.水1磅,並假設加熱,待其於該壓力下成為飽和蒸氣。(於該壓力下,水之沸點為214°.32C.)計算內能於該過程所生之變化。

(i)水由0°C.到214°.32C.內能所起之變化。

$$dE=dQ-pdv。$$

由表,dQ在此處=218.2卡,(當温度升高時,水之比熱較1帶大)。

$$pdv=\frac{(300\times144)(.01898-.01602)}{1400}\text{卡}=.09\text{卡}。$$

(由水表找得水增加之體積,同時1400呎磅=1卡)。

(1磅之水,在0°C.的體積為.01602立方呎,在214°.32C.的體積為.01898立方呎)。

$$\therefore\quad E\text{之增加}=218.11\text{卡}。$$

故幾將所有之熱均用於增加水之內能。

(ii)由214°.32C.的水到214°.32C.的飽和蒸氣內能所

起之變化。

$dv=1.583-.019=1.564$,由水表及蒸氣表。

$$pdv=\frac{300\times144\times1.564}{1400}=47.23 \text{卡。}$$

於該温度之潛熱爲454.8卡;亦卽爲dQ。

$\therefore E$之增加$=406.57$卡。

$\therefore$(i)及(ii)之總增加爲624.68卡。

(取 0°C. 水之$E=0$,由表知300磅壓力下的飽和蒸氣E爲624.67卡。)

此題係說明由任一標準狀態起,如何可以由接收之熱及所作之功,來計算任意狀態流體之E。

又關於可逆變化,$dQ=dE+pdv$,且$dQ=td\phi$,

$\therefore$ 對於單質 $dE=td\phi-pdv$。

53. 總熱〔Total heat(I)〕

此量以方程式 $I=E+pv$ 說明之。

(i) $\therefore\ dI=dE+pdv+vdp=td\phi+vdp$。

故於定體積時,

$$dE=td\phi=dQ,$$

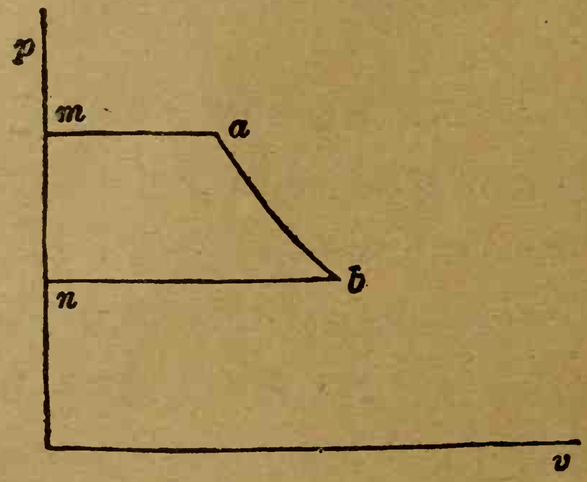
同時於定壓力時,

$$dI=td\phi=dQ。$$

故dE爲定體積時,質所吸進之熱。dI爲定壓力時質所吸進之熱。

(ii)若質爲絕熱膨脹，$dQ=0$，同時 $dI=vdp$。

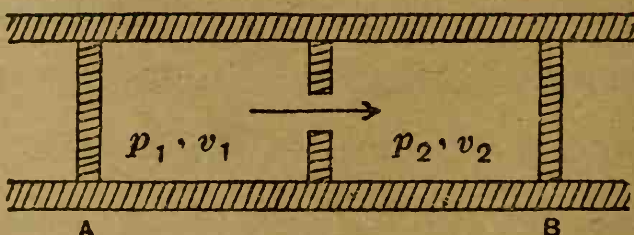
$$\therefore\quad I_a-I_b=\int_b^a vdp=\text{面積 } abnm。$$



第二十三圖

在引擎理論中，I_a-I_b 謂爲絕熱膨脹中之**熱降** (Heat drop)。

(iii)若容器或管之邊爲非導體時，則一氣體由高壓衝過一小孔至一低壓時，I 之值不變。



第二十四圖

設活塞 A 推體積爲 v_1 壓力爲 p_1 之氣體通過小孔，通過後，其體積於壓力 p_2 下爲 v_2($p_1>p_2$)。

A在氣體上所作之功爲 p_1v_1, 氣體於 B 上所作之功爲 p_2v_2。

$$\therefore \quad dW=p_2v_2-p_1v_1。$$

現 $dQ=dE+dW$,因無熱通過管壁或活塞,故$dQ=0$。

$$\therefore \quad dE+dW=0。$$

$$\therefore \quad (E_2-E_1)+(p_2v_2-p_1v_1)=0。$$

$$\therefore \quad E_2+p_2v_2=E_1+p_1v_1。$$

或 $$I_2=I_1。$$

此種過程卽工程界所謂之「節流過程」(Throttling process)。

54. 在定體積時之熱力位〔Thermodynamic potential at constant volume(ψ)〕

該量之定義爲 $\psi=E-t\phi$。

$$\therefore \quad d\psi=dE-td\phi-\phi dt=-pdv-\phi dt。$$

故於定溫度

$$-d\psi=pdv,$$

或此減小等於質所作之功

故於定溫度 t, 由一標準狀態(該狀態之 ψ 爲零)至一任意實際狀態,該質之 ψ 等於在質上所作之功;反言之,在等温過程中,ψ 量度可用於機械工作的能力。

55. 湯姆孫方程式 $\psi=E+t\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_v$〔The Thomson equation

$\psi = E + t\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_v]$

因 $d\psi = -pdv - \phi dt$, 當 v 爲常數時 $\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\phi$;或$\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_v = -\phi$。

現 $$\psi = E - t\phi,$$

所以 $$\psi = E + t\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_v。$$

該方程式爲湯姆孫❶於1855年所發現,並經過吉柏氏 (Gibbs),赫爾姆霍斯 (Helmholtz),凡特荷甫 (Van't Hoff),湼恩斯特 (Nernst) 及其他學者廣闊不同的應用,而成爲化學的物理學(Chemical physics)之基礎。

此函數 ψ,吉柏氏於1875年再行提出,稱之爲定溫特性函數。又赫爾姆霍斯在同年再行提出,稱爲「自由能」。其實在 1869 年麥西亞❷(Massieu)所用以推求流體的熱力學上各種性質之特性方程式,亦卽 $-\frac{\psi}{t}$ 之變相。

56. 在定壓力下之熱力位〔Thermodynamic potential at constant pressure(ζ)〕

該量之定義爲 $\zeta = E - t\phi + pv$, 此爲吉柏氏及麥西亞所應用者。

$$d\zeta = dE - td\phi - \phi dt + pdv + vdp = vdp - \phi dt.$$

57. 與其蒸氣接觸之液體的平衡 (The equilibrium of a liquid in contact with its vapour)

設 m,v,ϕ,E,t,p 爲液體的質量,單位質量的體積,熵,單位質量之內能,溫度,壓力,並設以有(′)之相當字母,同樣的用於蒸氣。設該混合物容於定體積之保熱容器內。現欲找出該混合物可以平衡之條件。

由第一定律 $dQ=dE+dW$,此處之 dQ 及 dW 爲零,故該混合物之 E 爲常數。試用克勞修之「熵傾向於一最高值」的原理,因體積,質量,內能均爲常數,故我們必須使 $mv+m'v'=$ 常數,$m+m'=$ 常數,及 $mE+m'E'=$ 常數而使 $m\phi+m'\phi'$ 成爲最高值。

$$\therefore \left.\begin{aligned} m d\phi+\phi dm+m' d\phi'+\phi' dm' &=0 \\ m dv+v dm+m' dv'+v' dm' &=0 \\ dm+dm' &=0 \\ m dE+E dm+m' dE'+E' dm' &=0 \end{aligned}\right\}。$$

但　　$dE=t d\phi-p dv$。

$$\therefore \left.\begin{aligned} m d\phi+\phi dm+\cdots &=0 \\ m dv+v dm+\cdots &=0 \\ dm+\cdots &=0 \\ m(t d\phi-p dv)+E dm+\cdots &=0 \end{aligned}\right\}。$$

用倍加數 $\lambda,\mu,\nu,1$,乘上之諸方程式後相加,並將其各微分之係數等於零,則得

$$\left.\begin{aligned} \lambda+t &=0 \\ \lambda+t' &=0 \end{aligned}\right\},$$

$$\left.\begin{aligned}\mu-p&=0\\ \mu-p'&=0\end{aligned}\right\},$$

$$\left.\begin{aligned}\lambda\phi+\mu v+\nu+E&=0\\ \lambda\phi'+\mu v'+\nu+E'&=0\end{aligned}\right\}.$$

所以

$$\left.\begin{aligned}t&=t'\\ p&=p'\end{aligned}\right\} \text{及 } E-t\phi+pv=-\nu=E'-t'\phi'+p'v',$$

或 $\zeta=\zeta'$。

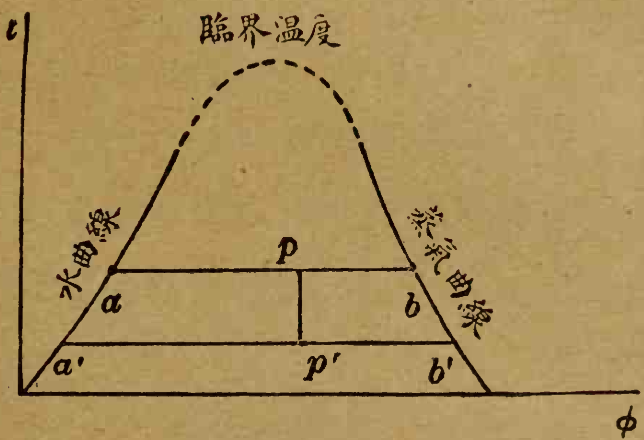
故液體與蒸氣必須有同樣的溫度及同樣的壓力,同時兩者之函數ζ必須相同。

「須知圍繞該混合物之剛性非導容器之假定,並不使該結果失其廣義性,因爲當質在平衡狀態時,若取全體或一部份而以此容器包括之,則容器內之質亦不失其平衡。所以使包括的質量平衡的條件,卽是適合於任何情形之廣義的平衡條件」。(吉柏氏)

58. 於熱引擎理論中,函數$-\zeta$常以G示之(自吉柏氏始),故 $G=t\phi-I$,(因 $\zeta=E-t\phi+pv$, $I=E+pv$)。液體與蒸氣無論爲何比例,其G之值相同,一濕混合物(蒸氣及水)G之不變,爲計算I時最有用之性質,環循之效率常以該值表之。

59. ϕ-t圖上之邊界曲線(Boundary curves on the ϕ-t diagram)

水之邊界曲線,指出當蒸汽將發生時,水在各溫度之熵。蒸汽之邊界曲線,指出蒸汽將凝結時,飽和蒸汽在各溫度之熵。



第二十五圖

試就一定溫線 ab 言之。在此線上一任點 p,代表水與蒸汽之混合狀態。設 x 爲蒸汽之「乾度」(Dryness),卽單位質量混合物中之蒸汽質量是也。在 ab 線下之面積,爲汽化單位質量水所需之熱,同時在 pb 下之面積,爲汽化 $(1-x)$ 質量水所需之熱,同時二面積之比爲 $ab:pb$

所以 $$\frac{1}{1-x}=\frac{ab}{pb},\text{或}\quad x=\frac{ap}{ab},$$

故 p 點表明蒸汽之乾度。

60. 蒸汽之絕熱膨脹(Adiabatic expansion of steam)

若蒸汽爲 p 點之狀態同時絕熱膨脹,卽在定熵下沿 pp' 至狀態 p',於該新溫度下,乾度 $\frac{a'p'}{a'b'}$ 可以由圖上讀出。

附 錄

❶ Coll. Papers, Vol. I. p. 297.

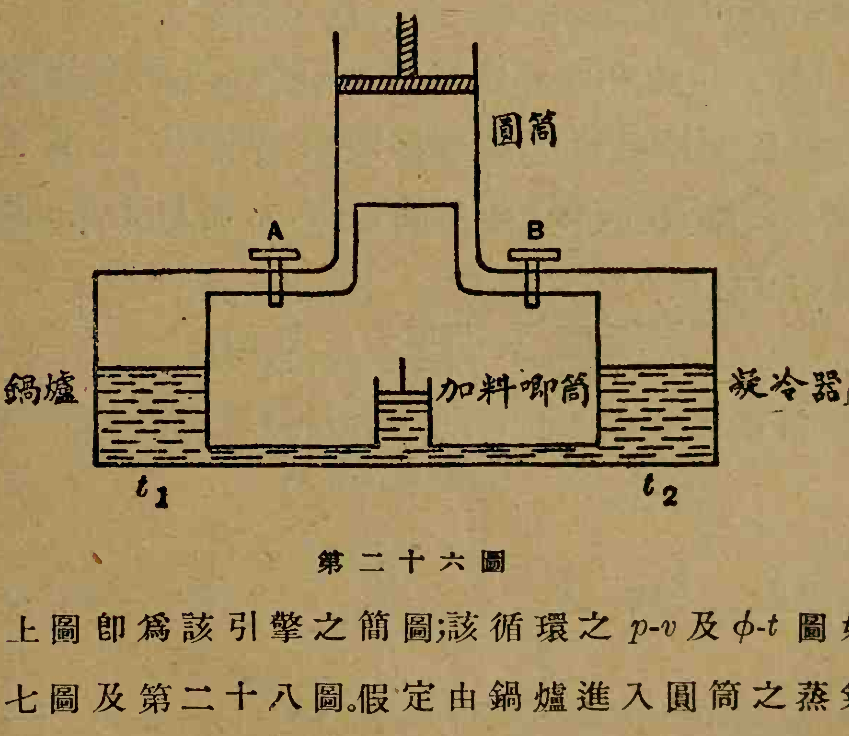
❷ C. R. LXIX, 1869.

第六章　郎肯循環;發冷

(The Rankine Cycle; Refrigeration)

61. 郎肯循環(The Rankine cycle)

此爲一可逆循環,該循環係帶有實際引擎的鍋爐,圓筒,及冷凝器之理想引擎作用情形,但無實際引擎之傳導,節流等等不可逆之消失。



第二十六圖

上圖卽爲該引擎之簡圖;該循環之 p-v 及 ϕ-t 圖如第二十七圖及第二十八圖。假定由鍋爐進入圓筒之蒸氣,爲乾飽和蒸氣。其循環如下:a 點代表以加料唧筒,使水由冷凝回至鍋爐之狀態。其溫度爲冷凝器之溫度 t_2, 壓力爲鍋爐之壓力 p_1。於定壓力 p_1 加熱,使其溫度升高至蒸汽開始

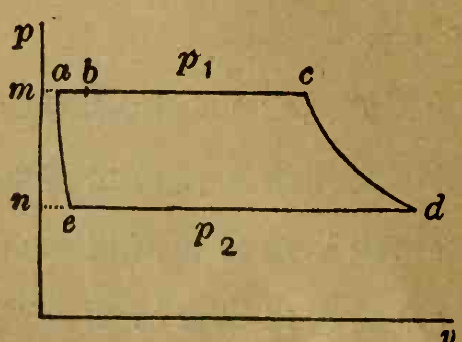
發生之温度 t_1;其狀態則由 a 而達 b 點所代表之狀態。水於温度 t_1 及壓力 p_1 汽化;c 代表乾飽和蒸氣狀態。活門 A 讓蒸氣進入圓筒內,於圓筒內再行絕熱膨脹而達 d 態,蒸氣之温度則由 t_1 冷卻至冷凝器之温度 t_2。(此時之蒸氣爲一混合物,其乾度則以其在邊界曲線內之位置決定之)。

開放活門 B,並使溼混合物進入冷凝器內,溼混合物於温度 t_2 及壓力 p_2,即完全凝結。此時之狀態爲 e。加料唧筒將水壓進鍋爐,其温度爲 t_2,壓力爲 p_1,狀態爲 a。此動作完成該循環。

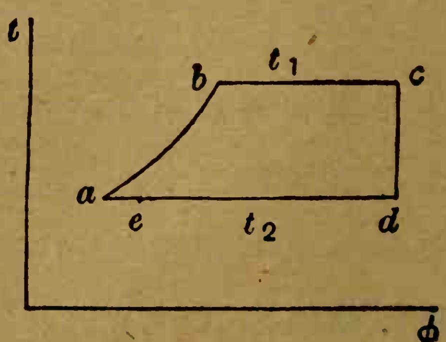
[於 $p-v$ 圖中,可以觀察到 ma 比 mc 小的很多。例如鍋爐之温度及冷凝器之温度爲 200°C. 及 40°C., ma 爲 1 磅水在 40°C. 之體積, mc 爲 1 磅水在 200°C. 之體積;由表(水表及蒸氣表)得

$$\frac{ma}{mc}=\frac{.01614}{2.0738}=\frac{1}{128}\text{約}]$$

62. 循環之效率(Efficiency of cycle)



第二十七圖



第二十八圖

於定壓力下,沿路線 abc 由鍋爐內吸進熱,所以吸進之熱等於 T_c-T_a〔§53(i)〕。

於該循環中所作之功,等於任一圖中之面積。用 $p-v$ 圖,則所作之功等於(面積 $mcdn$)減去(面積 $maen$)。面積 $mcdn$ 爲絕熱膨脹 cd 之熱能降落,並等於 I_c-I_d [§53(ii)]。ae 爲水之等溫曲線,並幾與 p 軸平行,故 $maen$ 之面積爲一狹長方形。略去 ma 與 ne 之差,並以 v_{w2} 表之,此處 v_{w2} 爲 1 磅水於溫度 t_2 及壓力 p_2 時之體積,面積 $maen=(p_1-p_2)v_{w2}$。(假定溫度爲 t_2 之水 1 磅,其體積在壓力爲 p_1 及 p_2 下相等)。

故所作之功爲

$$I_c-I_d-(p_1-p_2)v_{w2}$$

所以效率爲

$$\frac{I_c-I_d-(p_1-p_2)v_{w2}}{I_c-I_a},$$

沿路 ae,其溫度爲定溫度 t_2。

但　　$$dI=td\phi+vdp.$$

$$\therefore\qquad I_a-I_e=t_2(\phi_{wa}-\phi_{we})+\int_e^a vdp.$$

$$=t_2(\phi_{wa}-\phi_{we})+(\text{面積 } maen)$$

$$=t_2(\phi_{wa}-\phi_{we})+(p_1-p_2)v_{w2},$$

此處 ϕ_{wa} 爲水在 a 狀態之熵,(溫度爲 t_2,壓力爲 p_1),ϕ_{we} 爲水在 e 狀態之熵,(溫度爲 t_2,壓力爲 p_2)。

如略去 v_w 之差,ϕ_{wa} 與 ϕ_{we} 之差亦可略去,

$$I_a-I_e=(p_1-p_2)v_{w2}.$$

所以該循環之效率為

$$\frac{I_c-I_d-(p_1-p_2)v_{w2}}{I_c-I_e-(p_1-p_2)v_{w2}}.$$

$(p_1-p_2)v_{w2}$ 一項,與 I_c-I_d 或 I_c-I_e 比起來小得很多,除了很精確計算外,$(p_1-p_2)v_{w2}$ 可以略去。故效率約為

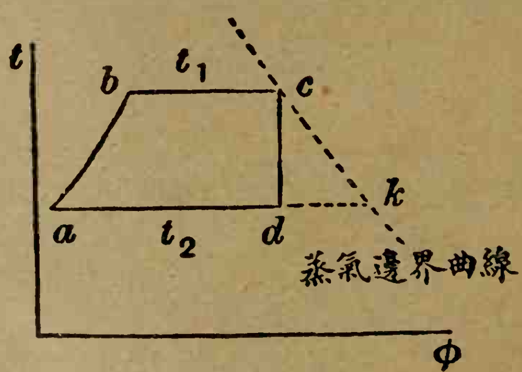
$$\frac{I_c-I_d}{I_c-I_e},$$

I_c 為在溫度 t_1 時飽和蒸氣之總熱;I_e 為在溫度 t_2 時飽和壓力的水之總熱,該量可由蒸氣表中查出。

I_d 不能直接決定,但可由函數 G 找出。($G=t\phi-I$, §58)

63. 用函數 G 來決定 I_d (Calculation of I_d by the use of G)

於定溫度及定壓力下,函數 $G\equiv t\phi-I$ 對於蒸氣混合物所有之狀態為常數。(§57,58)。



第二十九圖

過 c 點作邊界曲線,並延長 ad 與其相交於 k。故由上面

G之性質,

$$G_d=G_k。$$

$$\therefore \quad (t\phi-I)_d=(t\phi-I)_k。$$

$$\therefore \quad t_2\phi_d-I_d=t_2\phi_k-I_k,$$

但 $$\phi_d=\phi_c,$$

$$\therefore \quad I_d=I_k+t_2(\phi_c-\phi_k)。$$

I_k為在溫度t_2飽和蒸氣之總熱;ϕ_c為在溫度t_1飽和蒸氣之熵;ϕ_k為在溫度t_2飽和蒸氣之熵。

這些均可於蒸氣表中查出,同時可以計算出I_d。

64. 用開始為乾飽和蒸氣計算郎肯循環之效率 (Calculation of the efficiency of a Rankine cycle with the steam initially dry and saturated)

設蒸氣開始壓力每平方吋為 200 磅,凝結之壓力每平方吋為 1 磅。由蒸氣表,查出之相當溫度為 194°.35C. 及 38°.74C.。

故

$t_1=273.1+194.35=467.45$, $t_2=273.1+38.74=311.74$ 絕對溫度。

$v_{w2}=$ 在 38°.74 C.,1 磅飽和壓力之水的體積 $=.01613$ 立方呎。

$\therefore (p_1-p_2)v_{w2}=199\times144\times.01613$ 呎磅 $=\dfrac{199\times144\times.01613}{1400}$

$=.33$ 卡。

又 I_c= 在 194°.35 C.,1 磅飽和蒸氣之總熱 =669.69 卡。

I_k= 在 38°.74 C.,1 磅飽和蒸氣之總熱 =612.46 卡。

ϕ_c= 在 194°.35 C.,1 磅飽和蒸氣之熵 =1.5538 卡/度。

ϕ_k= 在 38°.74 C.,1 磅飽和蒸氣之熵 =2.0067 卡/度。

I_e= 在 38°.74 C.,1 磅飽和壓的水的總熱 =37.76 卡。

現
$$I_d=I_k+t_2(\phi_c-\phi_k)=612.46+311.74(-.4529)$$
$$=612.46-141.0=471.46 \text{ 卡。}$$

$$\therefore I_c-I_d=198.23 \text{ 卡,及 } I_c-I_e=631.93 \text{ 卡。}$$

所以效率 $=\dfrac{198.23-.33}{631.93-.33}=\dfrac{197.9}{631.6}=.313$。

於該溫度,噶爾諾循環之效率爲

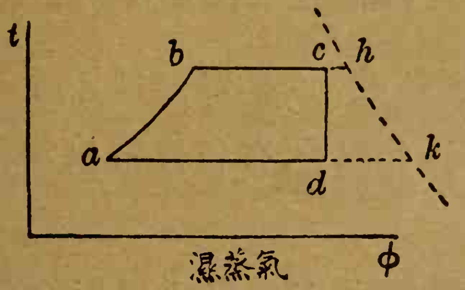
$$1-\frac{t_2}{t_1}=1-\frac{311.74}{467.45}=.335\text{。}$$

郎肯循環雖爲可逆循環,但較噶爾諾循環之效率小,因郎肯循環於最高温度水平 t_1 時,有些熱未被吸進,但噶爾諾循環於最高温度水平 t_1 時,吸進所有之熱。當吸進熱時,沿 ab 線,温度由 t_2 升高至 t_1。

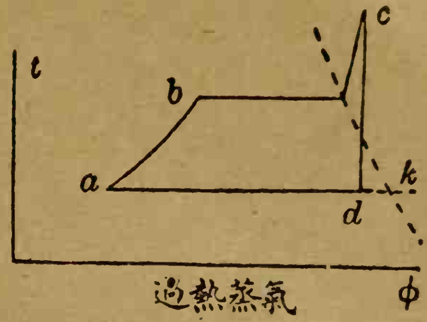
65. 用濕蒸氣或過熱蒸氣之循環 (The cycle with wet steam or with superheated steam)

若進入圓筒之氣體爲濕蒸氣或過熱蒸氣,郎肯 ϕ-t 圖形成爲第三十圖及第三十一圖之形式。點線爲蒸氣之邊界曲線。

略去「加料唧筒項」(feed-pump term),在每種情況中,其



第三十圖



第三十一圖

效率為

$$\frac{I_c-I_d}{I_c-I_a}。$$

在前者情況,若 q 為蒸氣之乾度,同時 L_1 為在溫度 t_1 之潛熱。

$$I_h-I_c=\text{混合物由}\,c\,\text{至}\,h\,\text{吸進之熱}=(1-q)L_1。$$

由表查出 I_h 之值,故 I_c 可以求得。

在第二種情形,由過熱蒸氣表,I_c 為已知。

在此兩種情況,利用函數 G 之性質 $G_d=G_k$, I_d 可以前面同樣的方法找出。

66. 莫立爾 I-ϕ 圖(Mollier I-ϕ Diagram)

本圖在實用上甚有價值,該圖以 I 及 ϕ 為坐標軸。於邊界曲線間之溫度區域,作定壓力線及定乾度線,並於其外之過熱區域,作定壓力線及定溫度線。

因 $dI=td\phi+vdp$, 當 p 為常數時,$\frac{dI}{d\phi}=t$。

所以於濕區域內,沿定壓力線(亦卽定溫度線)之

$\frac{dI}{d\phi}$ 爲常數;故定壓力線爲直線,同時其變率等於温度。在此圖上,例如郎肯循環,其各點 a,b,c,d 很容易描下;在這些點,I 之值可以讀下,並可計算其效率。在任何階級蒸氣之乾度亦已表出。

以 I,p 爲坐標軸之他種圖形,亦爲莫立爾所介紹,同時該圖形係用加倫達爾蒸氣表 (Callendar's steam tables) 所決定的。

67. 發冷(Refrigeration)

若一噶爾諾引擎反轉,該引擎於温度 t_2 由冷體吸進熱 Q_2,而於温度 t_1 放出熱 Q_1 至熱體,Q_1 超出 Q_2 之量,卽爲加於活塞用以推進引擎之外功。該引擎的作用,如同一個發冷器,由冷質取去熱量。

發冷器之「**作用係數**」(Coefficient of performance)爲冷却效應與所作之功的比,所以爲

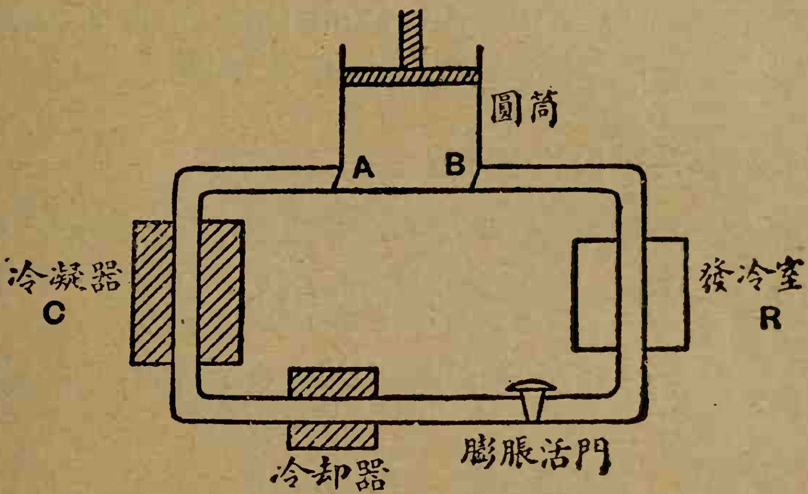
$$\frac{Q_2}{W} \text{ 或 } \frac{Q_2}{Q_1-Q_2} \text{ 或 } \frac{t_2}{t_1-t_2},\text{ 因 } \frac{Q_1}{t_1}=\frac{Q_2}{t_2}.$$

故 t_1-t_2 之值愈小,則其效應愈好。

蒸氣壓縮機(Vapour compression machine)。

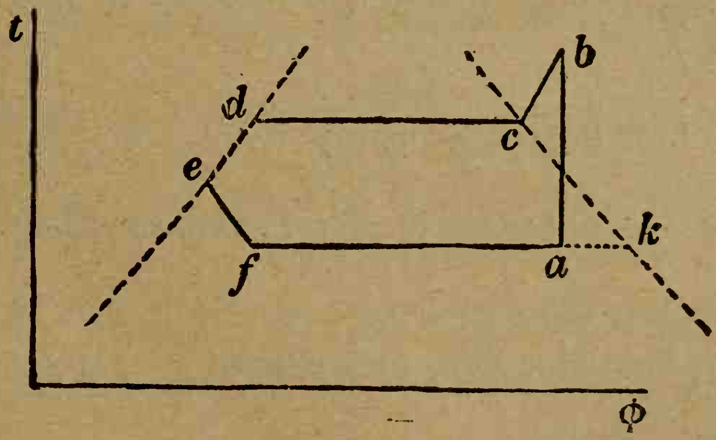
其工作質,尋常爲氮 (Ammonia) 或炭酸 (Carbonic acid 卽 CO_2)。活塞上升,活門 B 開放,工作質及其蒸氣之冷的濕混合物由 R 內吸入。活塞下降,B 關閉,當絕熱壓縮,壓力升高至相當大的時候,活門 A 開放,同時高温度質進入 C 內,以

通水方法(Running water)保持其冷卻。再以冷卻器(Cooler),冷卻至比R高不甚多的溫度。該質通過膨脹活門,其壓力突然降爲R內之壓力。在此低壓力下,該質蒸發,由發冷室吸取熱量而降低其溫度。該循環始告完成。



第三十二圖

68. ϕ-t 圖爲



第三十三圖

點曲線de,ck爲液體的及蒸氣的邊界曲線。

當活塞上升時,質由 R 進入圓筒內之狀態爲 a,

ab 爲在圓筒內之壓縮,

bcd 爲在冷凝器內之凝結,而至液體 d,

de 爲在冷却器液體之冷却,同時。

ef 爲一定「總熱」(Constant 'total heat') 曲線,代表在膨脹活門之節流過程。

fa 爲發冷器內之膨脹。

工作質吸進之熱爲 I_a-I_f, 同時放出之熱爲 I_b-I_e, fa 及 $bcde$ 階級均在定壓力下進。[§53(i)]。

但沿 ef 線, I 爲常數。[§53(iii)]

$$\therefore \quad I_f=I_e。$$

所以吸進之熱 $=I_a-I_e$,

同時放出之熱 $=I_b-I_e$。

故所作之功 W 爲其差數,該差數爲 I_b-I_a, 此卽圓筒內熱之降落。

所以作用係數爲 $\dfrac{I_a-I_e}{I_b-I_a}$。

在通常,用函數 G 連接 I_a 與 I_k, 並由表可以計算出其結果,

或者,該循環可標於莫立爾圖形上,由是 I 之值可以直接讀下。

第七章　單質熱力學的關係

(Thermodynamical Relations for A Simple Substance)

69. p,v,t,ϕ,E 等量爲質之狀態的函數,同時任二量可取作獨立變數

若 p,v 用爲變數時, $t=f(p,v)$,

$$dt=\frac{\partial t}{\partial p}dp+\frac{\partial t}{\partial v}dv;$$

若 p,ϕ 用爲變數時, $t=F(p,\phi)$,

$$dt=\frac{\partial t}{\partial p}dp+\frac{\partial t}{\partial \phi}d\phi.$$

以上二方程式中 $\frac{\partial t}{\partial p}$ 之值不同,並需要一符號來區別牠們,故前者以 $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v$ 示之,卽當 v 爲另一獨立變數時, $\frac{\partial t}{\partial p}$ 之值爲 $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v$;後者以 $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_\phi$ 示之,卽當 ϕ 爲另一獨立變數時, $\frac{\partial t}{\partial p}$ 之值爲 $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_\phi$。

70. 偏微分定理(Theorems on partial differentiation)

(a) 設已知微分爲 $dx=Ydy+Zdz$, 此處 x 爲 y,z 之函數。

故
$$\left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_y=\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_z$$

證明該公式,須有

$$x=f(y,z)。$$

$$\therefore\quad dx=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y dz,$$

$$\therefore\quad Y=\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_z,\ Z=\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y.$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial Y}{\partial z}\right)_y=\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}=\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_z。$$

(β)若 x,y,z 之關係爲一函數方程式所連接,由是,每一個變數爲其他二個變數之函數,故

$$\text{(i)}\quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y},$$

及其類似之關係,$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$, $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$。

$$\text{(ii)}\ \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-1。$$

證明此種關係需有

$$\left.\begin{aligned}dx&=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz\\ dz&=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy\end{aligned}\right\}$$

所以消去 dz,

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy\right],$$

或 $\left[1-\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]dx-\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)\right]dy=0.$

現 dx, dy 爲獨立變數,

所以 $1-\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=0$, 或 $1=\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$,

或 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$。

上式爲(i)之關係,同時

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x=0,$$

用(i)得

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+1=0。$$

上式爲(ii)之關係。

71. 馬克斯威方程式(Maxwell's equations)

我們已知

$$dE=td\phi-pdv,$$

$$dI=td\phi+vdp,$$

$$d\psi=-pdv-\phi dt, \quad (\S\S 52—56).$$

$$d\zeta=vdp-\phi dt。$$

用定理(a)§70, 得以下之關係式,

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_\phi&=-\left(\frac{\partial p}{\partial \phi}\right)_v\\ \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_\phi&=\left(\frac{\partial v}{\partial \phi}\right)_p\end{aligned}\right\}\text{(馬克斯威)}$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v &= \left(\frac{\partial \phi}{\partial v}\right)_t \\ \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p &= -\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_t\end{aligned}\right\}$$

72. 比熱方程式(Specific heat equations)

$dQ=dE+pdv$,E爲p,v,t中二數之函數。

故
$$dE=\frac{\partial E}{\partial t}dt+\frac{\partial E}{\partial v}dv。$$

所以dQ爲　$Pdt+ldv$形式,同時因

$$\frac{\partial Q}{\partial t}=c_v(\text{定體積時的比熱})$$

$$P=c_v。$$

我們可書

$$dQ=c_v dt+ldv$$

dQ並非變數之函數Q之微分,但dQ等於$td\phi$,此處$d\phi$爲熵ϕ之微分。

$$\therefore\quad td\phi=c_v dt+ldv,\text{或 } d\phi=\frac{c_v}{t}dt+\frac{l}{t}dv。$$

$$\because\quad \frac{l}{t}=\left(\frac{\partial \phi}{\partial v}\right)_t,$$

$$\therefore\quad l=t\left(\frac{\partial \phi}{\partial v}\right)_t=t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,$$ 馬克斯威第三方程式。

$$\therefore\quad d\phi=\frac{c_v}{t}dt+\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dv。$$

用定理(a)§70,得

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{c_v}{t}\right)\right]_t=\frac{\partial}{\partial t}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v\right]_v$$

或
$$\frac{1}{t}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t=\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v。$$

同樣,
$$dQ=c_p dt+l' dp,$$

或　$td\phi=c_p dt+l' dp$, 或 $d\phi=\frac{c_p}{t}dt+\frac{l'}{t}dp.$

$$\because\quad \frac{l'}{t}=\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_t,\ \therefore\ l'=t\left(\frac{\partial \phi}{\partial p}\right)_t。$$

用馬克斯威第四方程式
$$\therefore\quad l'=-t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p。$$

用定理(a)§70,導出
$$\frac{1}{t}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t=-\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p。$$

73. 於定温度 c_v 因體積所起之變化。(Variation of c_v with volume at constant temperature)

柯耐(Kuenen)以實驗證明 c_v 因體積之增加而增至一最高值,過此則復行減小。

現
$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t=t\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v,$$

由凡得瓦爾方程式, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v=0$, 所以 $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t=0$, 由是在定温時 $c_v=$ 常數,所以該方程式關於此點爲不精確。

c_v 之高值相當於
$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t=0,\ 或\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v=0。$$

狄特賽方程式 (Dieterici's equation) 決定 c_v 因 v 之變更而變更,但 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v$ 不能減滅,所以該方程式對求最高值爲失敗。李氏方程式 (Lee's equation) 所求出之 c_v 最大值,在簡化温度臨近 2 時,能與柯耐氏之結果符合。

74.比熱之其他性質(Further properties of the specific heats)

(i) 因 $c_v dt + l dv = dQ = c_p dt + l' dp,$

$$(c_p - c_v) dt = l dv - l' dp.$$

$$\therefore \quad c_p - c_v = l \frac{\partial v}{\partial t}, \text{當 } dp = 0.$$

$$c_p - c_v = l\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p.$$

由 §72, $l = t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, $\therefore \; c_p - c_v = t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p.$

(ii) 用定理(β)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = -1.$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p,$$

或

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t.$$

$$\therefore \quad c_p - c_v = -t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t.$$

在定温度時,因壓力之增加,惹起體積之減小,$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$ 爲負。

$$\therefore \quad c_p - c_v \text{ 爲正或 } c_p > c_v。$$

當 $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = 0$ 時，則 $c_p = c_v$，即在最大密度時溫度，例如水爲4°C.。

(iii)再者

$$t d\phi = c_v dt + l dv = c_p dt + l' dp$$

以 l', l 之值代入

$$\therefore \quad d\phi = \frac{c_v}{t} dt + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dv = \frac{c_p}{t} dt - \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dp.$$

由這些

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial v} &= -\frac{t}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \\ \text{及} \quad \frac{\partial t}{\partial p} &= \frac{t}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \end{aligned}\right\} \text{當 } \phi \text{ 爲常數。}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_\phi = -\frac{t}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_\phi = \frac{t}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p.$$

所以若 $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$，

$$\gamma = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_\phi}{\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_\phi \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v} = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\phi$$

同時 $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -1$，

在 p-v 圖上，

$$\therefore \quad \gamma = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\phi}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t} = \frac{\text{絕熱的梯度(gradient)}}{\text{等温的梯度}}。$$

因 $\gamma > 1$,故在尋常温度絕熱曲線比等温曲線峻峭些。

75. 方程式 $c_p - c_v = \frac{vta^2}{\kappa}$

在定壓力下,質之膨脹係數 a 爲單位體積升高單位温度時所增之體積,該值爲

$$a = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \text{或} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = va。$$

在定温度下,質之壓縮係數 κ 爲單位體積上增加單位壓力時所減小之體積,該值爲

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \text{或} -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = v\kappa。$$

故由 §74(ii)得

$$c_p - c_v = \frac{vta^2}{\kappa}。$$

因 c_p 很容易由實驗求得,而 c_v 很難直接求得,故由測得之 c_p 值來決定 c_v,該公式甚屬重要。郎肯爲此目的而首用該公式,湼恩斯特及林得慢❶ (Lindemann) (1911) 爲他們的工作目的(c_v 隨温度而變更),以一廣寬的温度程,亦用該公式,由那些 c_p 來決定 c_v。

76. 例如取温度爲 0°C. 之水銀。由實驗找得

$$a = .000179 \text{ 每度(百度表)}.$$

$\kappa = .00000338$ 每大氣壓。

$c_p = .0333$ 熱單位。

又　$v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{13.596}$。

$t = 273.1$,

$\kappa = \frac{.00000338}{1013600}$ 每達因每平方厘米。

$\therefore\quad c_p - c_v = \frac{vt\alpha^2}{\kappa}$ 爾格/每度 $= \frac{\frac{273.1}{13.596}(.000179)^2 \frac{1013600}{.00000338}}{41.8 \times 10^6}$

$= .0046$ 卡/每度

$\therefore\quad c_v = .0333 - .0046 = .0287$。

故在 0°C. 水銀之 $\frac{c_p}{c_v} = 1.16$, 或 $\gamma = 1.16$。

氣體 γ 之值較其液體及固體之值爲大; 水銀蒸氣之 $\gamma = 1.33$。

本章公式, 已經由布曼❷(Bridgman)用水及其他液體試驗過,其所得一克質之體積爲由溫度 0°C. 至 80°C., 壓力由零至12500仟克每平方厘米。

77. 單系 $E,\phi,$……之計算(Calculation of $E,\phi,$……for simple system)

$dQ = dE + pdv$, 及 $dQ = c_v dt + l dv$, 此處 $l = t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$。

$\therefore\quad dE = c_v dt + (l-p)\,dv = c_v dt + \left\{t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v - p\right\}dv$

$$=f(v,t)\,dt+f(v,t)\,dv,$$

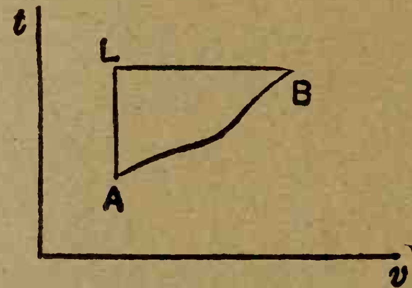
此處 $f(v,t)=c_v,$

及 $F(v,t)=t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v-p$。

設 E_1 爲態 $A(v_1,t_1)$ 之 E,

及 E_2 爲態 $B(v_2,t_2)$ 之 E。

故 $$E_2-E_1=\int_A^B f(v,t)\,dt+\int_A^B F(v,t)\,dv.$$



第三十四圖

由 A 至 B 所有路線之 E_2-E_1 之值均相同。

選擇路線 ALB, 由是沿 AL, 則 $dv=0$, 沿 LB 則 $dt=0$.

故 $$E_2-E_1=\int_A^L f(v_1,t)\,dt+\int_L^B F(v,t_2)\,dv.$$

$$=\int_{t_1}^{t_2} f(v_1,t)\,dt+\int_{v_1}^{v_2} F(v,t_2)\,dv$$

這些均爲已知函數之單積分,一爲 t 之函數,他一則爲 v 之函數。若態 1 爲標準狀態,2 爲任意狀態,由是所有狀

態之E可以決定矣。

附　　錄

❶ Zeits. fur Elektrochem. 1911.

❷ Proc. Amer. Acad. Sc. 1912, 1913.

第八章　焦耳湯姆孫之孔塞實驗[1]

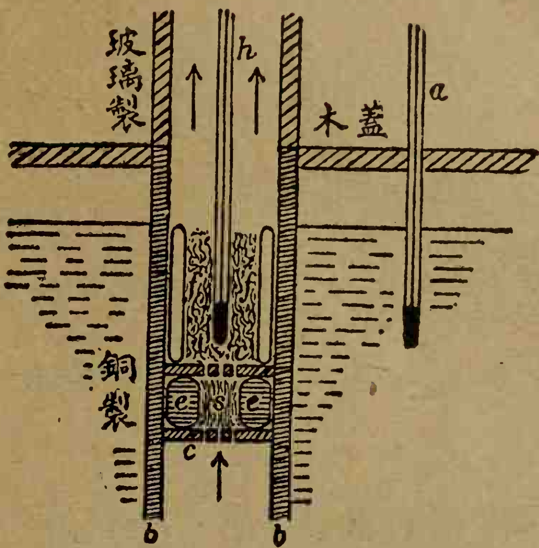
(The Joule-Thomson Porous Plug Experiment)

78. 買義耳(Mayer)於 1842 年,根據氣體壓縮時所產生之熱,與壓縮時所耗之功相等之假定,找出熱之功當量(Mechanical equivalent of heat)。湯姆孫提出孔塞實驗來試驗這個假說,以其實驗,他與焦耳由1852至1862年,得出一組測定(Determinations)。由他們的結果,證明在10°C.的空氣壓縮時,由1至4.7大氣壓,其所發生之熱,超出所耗之功$\frac{1}{174}$。在10°C.的炭酸氣(CO_2)壓縮時,由1至4.7大氣壓,其所發生之熱,超出所耗之功$\frac{1}{32}$,但氫則不然,其所發生之熱較所耗之功少$\frac{1}{630}$。

由是得知:當空氣壓縮時,所放出之熱的一部份,係來自該氣體所蓄之內能。

該實驗係將須試驗之氣體,以唧筒使其通過不透熱之管內,該管中間以棉花或絲棉塞住(見圖),在塞每邊之壓力與溫度,須精確注意及之。因塞之阻力關係,通過塞後之氣體壓力較未通過塞之氣體壓力為低,故當氣體通過時,有一種急速的膨脹。經找出氣體通過塞後,其溫度稍微降低,不過氫是例外,氫有使溫度增高之效應。

焦耳與湯姆孫❷所用的裝置之最後形式,卽如下圖所示。



第三十五圖

將須試驗之氣體打入銅製之螺旋管內後,將該管浸入水槽內,水之溫度以度溫計 a 量之。bb 爲銅管之上端。cc 爲二有孔之金屬板,其間 ee 爲橡皮環,s 爲絲塞,ee 及 s 之形式可以 cc 管理之。ff 爲塞環,用以防止傳導,塞環則裝以棉花。溫度計 h 測量氣體由塞放出時之溫度。進入之氣體壓力,用附於銅管之壓力計量之,其放出之壓力,則爲大氣壓。

79. 實驗之理論(Theory of the experiment)

此種過程爲一種節流過程,故氣體雖通過塞,但 I 之值不變。

因

$$dI=d(E+pv)=dE+pdv+vdp=dQ+vdp,$$

同時 $dQ=c_p dt+l'dp$,此處 $l'=-t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$,

$$\therefore\ dI=c_p dt+\left\{v-t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p\right\}dp。$$

$$\therefore\ c_p\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_I=t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p-v。$$

本實驗內 I 爲常數,故 $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_I$ 爲在實驗時下降單位壓力時所下降之温度。此爲冷却效應 (Cooling effect) 之測量,所以

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_I=\frac{1}{c_p}\left[t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p-v\right]。$$

一理想氣體,$pv=Rt$,其冷却效應爲

$$\frac{1}{c_p}\left(\frac{tR}{p}-v\right),$$

該值爲零。故對一理想氣體,買義耳之假設甚屬正確,

80. 實際氣體冷却效應之計算 (Calculation of the cooling effect for an actual gas)

用凡得瓦爾方程之簡化形式,

$$\left(p+\frac{3}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}\right)=\frac{8t}{3}。$$

冷却效應

$$C=\frac{1}{\kappa_p}\left\{t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p-v\right\},$$

此處κ_p爲c_p之簡化單位值(κ_p爲單位質量升高一臨界溫度所需之熱量,該熱量以功之單位量度之,故功之單位爲臨界溫度及臨界體積之乘積)。

現
$$\left(p+\frac{3}{v^2}\right)-\frac{6}{v^3}\left(v-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p。$$

$$\therefore\quad \kappa_p\cdot C=\frac{t}{\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p}-v=\frac{\left(p+\frac{3}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}\right)}{\left(p+\frac{3}{v^2}\right)-\frac{6}{v^3}\left(v-\frac{1}{3}\right)}-v$$

$$=\frac{-\frac{p}{3}+\frac{6}{v}-\frac{3}{v^2}}{p-\frac{3}{v^2}+\frac{2}{v^3}}。$$

當壓力一定時,則體積因溫度而增加,故$\frac{8}{3}\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p$對於所有氣體均爲正,所以上式之分母爲正。

所以若$\frac{p}{3}<\frac{6}{v}-\frac{3}{v^2}$,則$C$爲正,

或
$$p<\frac{9(2v-1)}{v^2}。$$

81. 冷却效應之轉變曲線(Inversion of the cooling effect)

若$p>\frac{9(2v-1)}{v^2}$,則氣體通過塞時,則其溫度升高。故當$p=\frac{9(2v-1)}{v^2}$時,效應之轉變發生,卽任何狀況之氣體,若其p,v可以適合這種關係,則通過塞時,其溫度不發生變化。

轉變曲線(Inversion curve)。指示氣體這種狀態之曲

線謂之轉變曲線;若以簡化單位表示,則所有氣體之轉變曲線,形狀均相同。

用亞美格坐標 $y=pv, x=p$, 轉變曲線之方程式爲

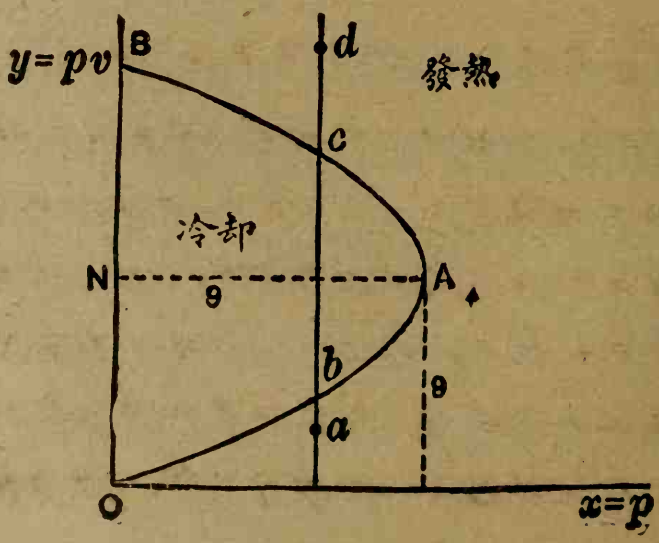
$$x\frac{y^2}{x^2}=9\left(2\frac{y}{x}-1\right),$$

或 $y^2=9(2y-x)$,此爲一拋物線。

下圖爲轉變曲線,由該圖得知,若 $p>9$,則轉變不能發生。

若氣體之狀態爲 $p<\frac{9(2v-1)}{v^2}$ 或 $y^2<9(2y-x)$ 或 $9x<18y-y^2$,則有冷却效應,即代表狀態之點(狀態點 state point)在曲線以內。狀態點以外之點,則有熱效應(heating effect)。

轉變溫度爲



第三十六圖

$$\frac{8t}{3}=\left(p+\frac{3}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}\right),$$

此處 $$p=9\left(\frac{2}{v}-\frac{1}{v^2}\right),$$

由是 $$\frac{4t}{3}=\left(3-\frac{1}{v}\right)^2。$$

若 P 爲在轉變曲線上任何一點,

$$v=\frac{y}{x}=OP\text{線之變率。}$$

現 $v=\frac{1}{3}$ (因在凡得瓦爾方程式內, t 必須爲正),或 $\frac{1}{v}<3$。

所以當 v 增加時, t 亦增加,卽當 OP 之變率增時 t 亦增加。故當 P 點由 O 到 B 時,溫度則沿轉變曲線穩然的增加。

在 O 點 $\frac{1}{v}=2$, 同時在 B 點 $\frac{1}{v}=0$; 所以相應之溫度爲 $\frac{3}{4}$ 及 $\frac{27}{4}$。此爲所有 p 值之轉變溫度的可能範圍。

82. 試沿 a 及 d 狀態間之定壓線 $abcd$ 研究之,知 a 及 b 間之狀態,有熱效應, b 及 c 間之狀態,則爲冷却效應, c 及 d 間又爲熱效應。由 a 到 d 因體積在定壓力下增加,故由 a 到 d 之溫度亦增加。所以每一已知壓力有兩個轉變溫度;卽當溫度增加經過第一轉變溫度時,熱效應變爲冷却效應;當溫度增加經過第二轉變溫度時,冷却效應變爲熱效應。

今就氫論之,其臨界溫度爲35° abs.,其臨界壓力爲15 atm.(大氣壓)。焦耳及湯姆孫的實驗,其所用之壓力爲4.7 atm.,故簡化壓力p爲$\frac{47}{150}$。方程式

$$\frac{1}{v^2}-\frac{2}{v}=\frac{p}{9}$$

決定$\frac{1}{v}$之相當值爲1.98及.02。用

$$\frac{4}{3}t=\left(3-\frac{1}{v}\right)^2,$$

得出t之值爲.78及6.66,或27° abs.及233° abs.,或−246°C及−40°C.(設t爲實驗時氫的溫度,因$\frac{t}{35\text{ abs.}}=.78$及6.66,故$t=27$ abs.及233°abs.或$27-273=-246$°C.及$233-273=-40$°C.)。

故在−246°C.以下爲熱效應,於−246°C.及−40°C.間則爲冷却效應,同時−40°C.以上又爲熱效應。故在通常溫度之熱效應,由凡得瓦爾方程式可以推測之。

炭酸氣(CO_2)之臨界溫度爲304 abs.,臨界壓力爲72 atm.,在焦耳及湯姆孫所用之壓力4.7 atm.時,轉變溫度爲−45°C.及1779°C.,故在通常溫度爲冷却效應。

83. 由冷却效應之觀察演繹氣體之特性方程式(Deduction of the characteristic equation of a gas from observations of the cooling effect.)

湯姆孫及焦耳找出❸空氣及炭酸氣在所用的溫度

範圍以內(由接近 0°C. 至接近 100°C.),其冷却效應隨 $\frac{1}{t^2}$ 而變;所有實驗之壓力大致相同,由 4 至 5 大氣壓,故冷却效應 $=\frac{a}{t_2}$,此處 a 於某已知壓力爲一常數,在通常 a 爲 p 之函數。

$$\therefore\ t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v = \frac{ca}{t^2},\ c \text{ 爲 } c_p。$$

在這實驗範圍內,c 因氣體之狀態而改變之程度甚小,同時此等小的改變以 a 乘之,因 a 甚小,故其乘積可發生之影響尤小,故可略去。現認定 c 爲一常數,得

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{v}{t}\right)\right\}_p = \frac{ca}{t^4}。$$

$$\therefore\quad \frac{v}{t} = -\frac{ca}{3t^3} + A,$$

A 爲 p 之函數。

$$\therefore\quad v = At - \frac{ca}{3t^2}.$$

若 $a=0$,則該氣體爲理想氣體。

$$\therefore\ v = \frac{Rt}{p},\ \therefore\ A = \frac{R}{p}.$$

$$\therefore\ v = \frac{Rt}{p} - \frac{ca}{3t^2}。$$

此爲湯姆孫及焦耳所觀察之冷却效應氣體之特性方程式。

84. 空氣溫度計之讀數化爲熱力學溫度標及溫度之熱

力零點之決定(Reduction of the readings of an air thermometer to the thermodynamical scale and determination of the thermodynamic zero of temperature)

孔塞實驗中空氣冷却效應之測定,可用以改正一空氣溫度計使成爲絕對湯姆孫溫度標(Absolute Thomson scale)

冷却效應方程式爲

$$c_p \frac{dt}{dp}=t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v;$$

此方程式係根據於絕對湯姆孫溫度標。

設 T 爲空氣溫度計上相當於湯姆孫溫度 t 之溫度,並設 C_p 爲用空氣溫度計於定壓力下所決定之比熱。

由是 $$c_p=\frac{dQ}{dt}, C_p=\frac{dQ}{dT}。\therefore c_p=C_p\frac{dT}{dt}。$$

冷却效應方程式則成爲

$$C_p\frac{dT}{dt}\left(\frac{dt}{dT}\cdot\frac{dT}{dp}\right)=t\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\frac{dT}{dt}-v,$$

或 $$C_p\frac{dT}{dp}+v=t\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\frac{dT}{dt}。$$

$$\therefore \int\frac{dt}{t}=\int\left\{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT\right\}\Big/\left\{C_p\frac{dT}{dp}+v\right\},$$

$$\therefore \log\left(\frac{t_2}{t_1}\right)=\int_{T_1}^{T_2}\left\{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT\right\}\Big/\left\{C_p\frac{dT}{dp}+v\right\}。$$

$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 爲用空氣溫度計測得之空氣膨脹係數,同時 $\frac{dT}{dp}$ 爲用空氣溫度計觀察而得之焦耳湯姆孫冷却效

應.

用許多不同的溫度找出相當於每一溫度的$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$及$\frac{\partial T}{\partial p}$,由是上方程式右端積分號內之函數,其在空氣溫度計$T_1$與$T_2$間之許多值可以算出。用$T$爲橫坐標,上言求出之函數值爲縱坐標,可得一曲線。此曲線下之面積,即上列方程右端之值。

譬如T_1及T_2爲水之冰點及沸點在空氣溫度計上之讀數,則在絕對溫度標上之$\frac{t_2}{t_1}$比可以求得。設該比爲x,並設熔解溫度與沸水溫度之溫度差爲100絕對溫度。

由是
$$\frac{t_2}{t_1}=x \text{ 及 } t_2-t_1=100。$$
$$\therefore \quad (x-1)\,t_1=100,$$
$$t_1=\frac{100}{x-1}。$$

由是求得冰之絕對溫度熔解點。該値爲 273.1 絕對溫度。故絕對零點爲冰之熔解點下273.1絕對溫度。

再者若0°爲在空氣溫度計上冰之熔解點,則相當之溫度t與T時,

$$\log\left(\frac{t}{273.1}\right)=\int_0^T\left\{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT\right\}\left\{C_p\frac{dT}{dp}+v\right\}。$$

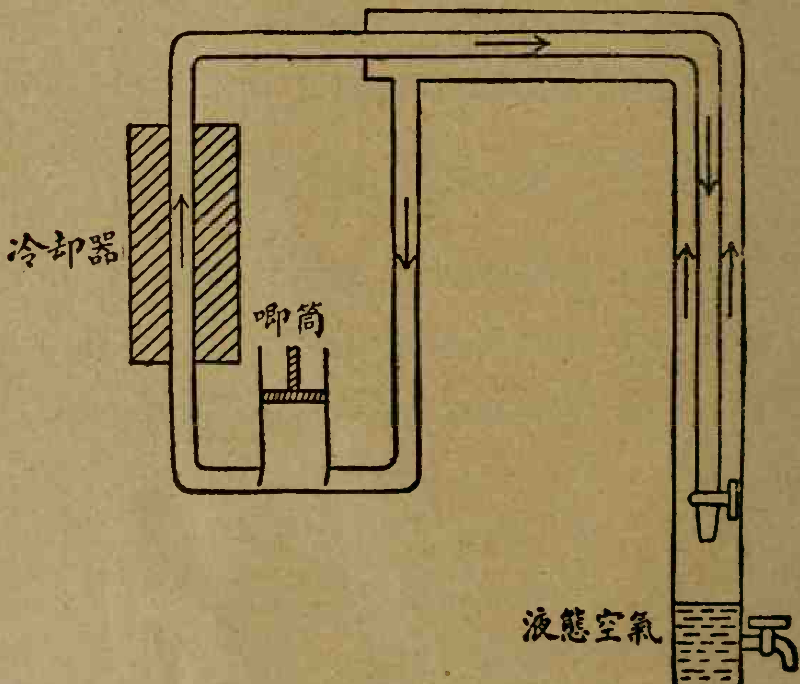
由是可以求得與空氣溫度計任一溫度T相當之絕對熱力溫度.

85. 林氏之空氣液化手續 (Linde's process for the liquefaction of air)

此商業上應用甚廣之空氣液化手續,即係根據空氣通過活門由高壓膨脹至低壓時,所發生之焦耳湯姆孫冷却效應。

林氏的裝置係使已冷之空氣通過新入空氣之外層,由是已冷之空氣及新入之空氣在兩管間通過。在此種情形下,已冷之空氣恢復其原有之溫度,並由新入之空氣吸取熱量。

新入空氣之溫度漸次下降(依複利律而下降),已冷之空氣漸次冷却,直至開始液化,溫度即停止下降,空氣



第三十七圖

的液化亦即穩定的進行矣。

附　　錄

❶ Phil. Mag. 1852.
❷ Phil. Trans. 1862.
❸ Thomson, Coll. Papers, Vol. I, p.428.

第九章 克勞浦氏方程式及克勞修氏方程式

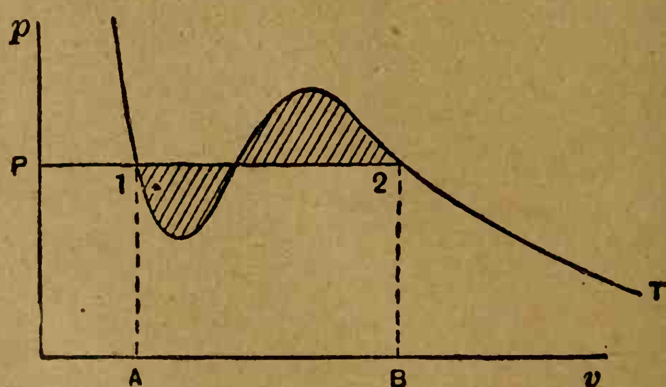
(Clapeyron's equation; Clausius' equation)

86. 蒸氣壓力與溫度之關係 (Vapour pressure and temperature)

已證明(§57)一液體與其蒸氣在平衡時,彼此間有共同之溫度及壓力,同時$\zeta_1=\zeta_2$。設附有1之字母係論及液體,附有2之字母係論及蒸氣,並設T,P爲其共同溫度及壓力。

由是 $$E_1-T\phi_1+Pv_1=E_2-T\phi_2+Pv_2$$

現討論流體相當於溫度T之理想等溫曲線,如凡得瓦爾等溫曲線。



第三十八圖

作縱軸 $p=P$ 直線,與等温曲線相遇於1及2兩點。1, 2兩點代表上方程式內液體與蒸氣之狀態。

設　　$\psi=E-t\phi$。

由是　　$d\psi=-\phi dt-pdv$。

所以沿等温曲線之 $dt=0$ 同時 $d\psi=-pdv$。卽沿等温曲線

$$\psi_2-\psi_1=-\int_1^2 pdv,\ \text{亦卽}$$

$$(E_2-T\phi_2)-(E_1-T\phi_1)=-\int_{v_1}^{v_2} pdv。$$

用第一個方程式得

$$P(v_2-v_1)=\int_{v_1}^{v_2} pdv。$$

或長方形12 BA 等於1與2間等温線下之面積,此恰與§46湯姆孫規則相符合。卽 A 與 B 之面積相等是也。

用特性方程式

$$p=\frac{Rt}{v-b}-\frac{a}{v^2},$$

$$\text{得}\ P(v_2-v_1)=\int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{Rt}{v-b}-\frac{a}{v^2}\right)dv。$$

$$\left.\begin{aligned}\therefore\quad & P(v_2-v_1)=RT\log\left(\frac{v_2-b}{v_1-b}\right)+a\left(\frac{1}{v_2}-\frac{1}{v_1}\right)。\\ \text{又}\quad & \frac{RT}{v_1-b}-\frac{a}{v_1^2}=P=\frac{RT}{v_2-b}-\frac{a}{v_2^2}。\end{aligned}\right\}$$

用此三方程式可以決定 P, v_1, v_2 爲 T 之函數。蒸氣壓

力,液體密度及蒸氣密度均可以此方法求得。

87. 克勞浦氏方程式 (Clapeyron's equation)

設 p 爲在溫度 t 之蒸氣壓力,則相當於此蒸氣壓之 1, 2 二點,必適合於

$$E_1-t\phi_1+pv_1=E_2-t\phi_2+pv_2$$

或

$$\zeta_1=\zeta_2。$$

在溫度 $t+dt$ 之等溫線上,

$$\zeta_1+d\zeta_1=\zeta_2+d\zeta_2。$$

$$\therefore\quad d\zeta_1=d\zeta_2。$$

但關於一單質如液體或蒸氣

$$d\zeta=vdp-\phi dt。$$

$$\therefore\quad v_1dp-\phi_1dt=v_2dp-\phi_2dt。$$

$$\therefore\quad (v_2-v_1)\frac{dp}{dt}=\phi_2-\phi_1。$$

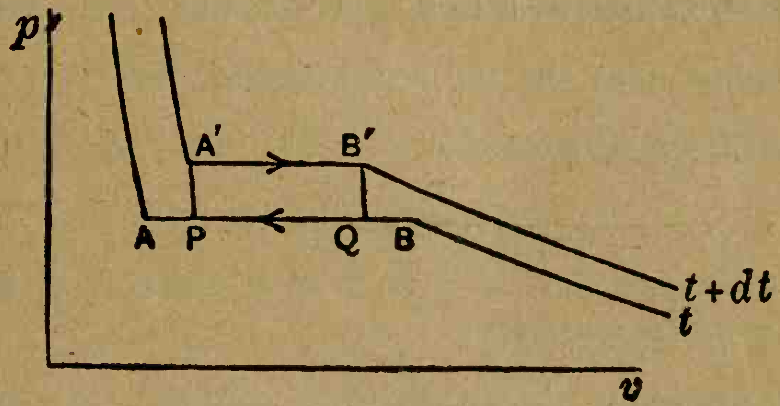
現假定 L 爲液體在溫度 t 之蒸發潛熱;由是 $\frac{L}{t}$ = 在溫度 t 由液體變爲蒸氣所增之熵。

$$\therefore\quad \frac{dp}{dt}=\frac{L}{t(v_2-v_1)}。$$

克勞浦❶首先由噶爾諾理論得出此方程式。此方程式自經在實驗上得滿意證明後,遂成爲研究溶液性質時之重要方程式。

88. 用噶爾諾循環演繹克勞浦方程式 (Deduction of Clapeyron's equation by the use of a Carnot cycle)

下圖所示係液體與其蒸氣在溫度 $t, t+dt$ 時之二等溫曲線。



第三十九圖

$A'P, B'Q$ 爲經過 A', B' 之絕熱線。試使該質(液體與蒸氣之混合物)繞 $A'B'QP$ 之<u>噶爾諾</u>循環。沿 $A'B'$ 所吸進之熱爲 $L+dL$，即在溫度 $t+dt$ 時之潛熱。

$\therefore$ 於循環 $A'B'QP$ 所作之功爲

$$(L+dL)\left(1-\frac{t}{t+dt}\right), \ (\S 25),$$

$$=L\frac{dt}{t}, \text{至第一級。}$$

此功等於該循環之面積

$$=(A'B')dp$$

該面積之極限爲 $(AB)dp=(v_2-v_1)dp$。

$$\therefore \quad L\frac{dt}{t}=(v_2-v_1)dp.$$

$$\therefore \quad \frac{dp}{dt}=\frac{L}{t(v_2-v_1)}.$$

此種證明亦可應用固體及其液體（例如冰及水接觸）;彼時L則爲固體之熔解潛熱。

89. 壓力對於沸點及熔點之影響(Effect of pressure on the boiling point and the melting point)

在液體與其蒸氣接觸

$$\frac{dt}{dp}=\frac{t(v_2-v_1)}{L},$$

t爲在壓力p時之沸點。

現單位質量之液體體積$(v_1)<$單位質量之蒸氣體積(v_2),故v_2-v_1爲正;故當壓力增加時,沸點亦升高。

在固體與液體接觸

$$\frac{dt}{dp}=\frac{t(v_2-v_1)}{L},$$

此處t爲熔點,v_2,v_1爲液體及固體之體積。

若質爲冰與水時,單位質量冰之體積$(v_1)>$單位質量水之體積(v_2)。

$$\therefore\ \frac{dt}{dp}\text{ 爲負。}$$

故當壓力增加時,熔點降低。

90. 計算舉例(Numerical results)

(i)求水在150°C.沸騰時的潛熱。

使水在150°C.沸騰所需之壓力爲69.15磅/每平方吋(由表)

v_2=1 磅 150°C. 的飽和蒸氣之體積 =6.2895 立方呎。

v_1=1 磅 150°C. 的水之體積 =.0175 立方呎。

在 140°C., 150°C., 160°C. 之飽和蒸氣壓力爲 52.482, 69.150, 89.800 磅/每平方吋。

在第一個間隔 (140°−150°),每一度之改變爲1.667,第二間隔(150°−160°),每度之改變爲2.075。

取其平均值,在上之區域內,每度之改變約爲1.87 磅/每平方吋。

所以每平方呎上增加壓力一磅而增加之溫度 $\frac{dt}{dp}$ $=\frac{1}{1.87\times144}$。

又　$t=423.1°$ abs.。

現　$L=t\ (v_2-v_1)\frac{dp}{dt}=423.1\times6.272\times1.87\times144$

呎磅 $=\frac{423.1\times6.272\times1.87\times144}{1400}$卡 =510.3 卡。

[L爲單位質量之潛熱]。

表上所給之值爲506.6 卡。

[上之計算,係用蒸氣表求得$\frac{dt}{dp}$之略值;在實際上,係將 t,p 圖表畫出,而$\frac{dp}{dt}$之值卽可由此圖表直接讀出。]

(ii)求每增加一大氣壓力冰之熔點降低數。

設有冰一克,

v_1＝一克水之體積＝1立方厘米。

v_2＝一克冰之體積＝1.09立方厘米。

L＝79.25卡/每克＝79.25×(41.8×10^6)爾格/每克。

t＝273.1 abs.。

$$\frac{dt}{dp}=\frac{-273.1\times .09}{79.25\times 41.8\times 10^6}。$$

若dp＝1大氣壓力＝1013600達因/每平方厘米。

$$dt=\frac{-273.1\times .09\times 1013600}{79.25\times 41.8\times 10^6}=-.00752。$$

該值爲每增加一大氣壓力熔點所降低之數,該值並與經湯姆孫(W. Thomson)以實驗證明之湯姆孫(James Thomson)公式相符合。

91. 克勞修方程式(Clausius equation)

用§86之圖及記號得

$$\frac{L}{t}=\phi_2-\phi_1。$$

$$\therefore\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{L}{t}\right)=\frac{d\phi_2}{dt}-\frac{d\phi_1}{dt}。$$

$$\therefore\quad \frac{dL}{dt}-\frac{L}{t}=t\frac{d\phi_2}{dt}-t\frac{d\phi_1}{dt}。$$

現$td\phi_2$爲流體在狀態2升高溫度dt所吸進之熱(卽飽和蒸氣),所以該值飽和蒸氣之比熱,並以c_2表示之,又以c_1表示液體在飽和壓力之比熱。

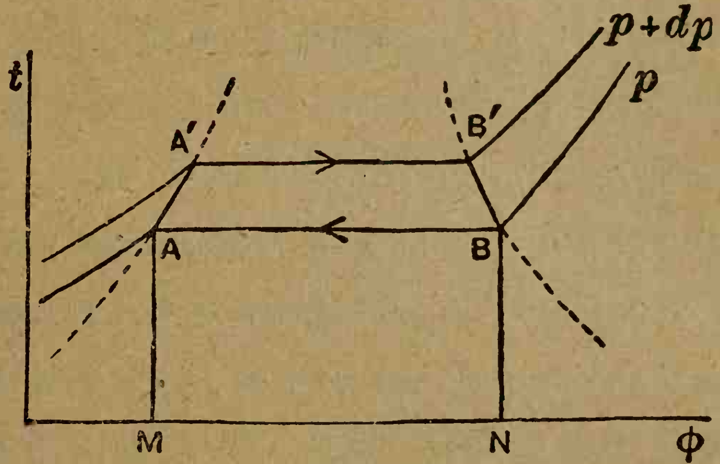
由是　$$\frac{dL}{dt}-\frac{L}{t}=c_2-c_1,$$

該式爲克勞修之潛熱方程式。

92. 以一循環來演繹克勞修方程式

下圖所示之曲線,爲一液體及其蒸氣在 t-ϕ 圖上之等壓曲線。

點曲線爲液體及蒸氣之邊界曲線(Boundary curves).



第四十圖

使物質繞 $A'B'BAA'$ 循環一週。

吸進之熱爲

$$(L+dL)-c_2dt-L+c_1dt, (即\ dL-c_2dt+c_1dt)。$$

以上四項相當於 $A'B', B'B, BA, AA'$ 四線。

該值等於循環之 $A'B'BAA'$ 之面積。此面積與 $ABNM$ 面積之比則爲 $dt:t$。

但 $ABNM$ 爲沿 BA 所放出之熱 $=L$。

$$\therefore\ 循環之面積 = L\frac{dt}{t}.$$

$$\therefore \quad dL - c_2dt + c_1dt = L\frac{dt}{t}$$

或
$$\frac{dL}{dt} - \frac{L}{t} = c_2 - c_1。$$

93. 飽和蒸汽之比熱(The specific heat of saturated steam)

此可用克勞修方程式 $\frac{dL}{dt} - \frac{L}{t} = c_2 - c_1$ 計算之。

試就在100° C.及一大氣壓力之飽和蒸汽論之。

按蒸汽表上在 90°C., 100°C., 110°C.,每磅質量之 L 為545.25, 539.30, 533.17卡,故當溫度升高時 L 降低。

在第一間隔(90°−100°),每度 L 之減少為 .595, 第二間隔(100°−110°),每度 L 之減少為 .613。取其平均為一約略數值時,則在100° C.每度 L 之減少為 .604。

$$\therefore \quad \frac{dL}{dt} = -.604。$$

又
$$\frac{L}{t} = \frac{539.30}{373.1} = 1.445,$$

水在100°C.之 $c_1 = 1.013$。

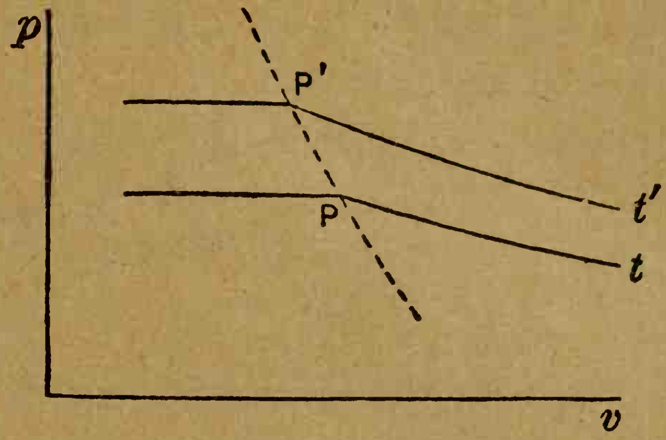
所以飽和蒸汽在100°C.之比熱 $c_2 = c_1 + \frac{dL}{dt} - \frac{L}{t}$

$$= 1.013 - .604 - 1.445$$

$$= -1.036。$$

故保持為飽和狀態之蒸汽其比熱為負。

欲明了這種奇怪的結果,試討論當溫度由 t 升至 t' 時,其壓力沿飽和曲線(點線所示)由 P 而達 P'。此結果可以



第四十一圖

壓縮及加熱得之。設所加之熱爲Q,壓縮時所用功爲W。並設E,E'爲在P,P'狀態之內能。

則由第一定律　$E'-E=Q+W$,

在兩已知狀態,　$E'-E$爲一定值。設此值等於κ。

$$\therefore\quad Q+W=\kappa。$$

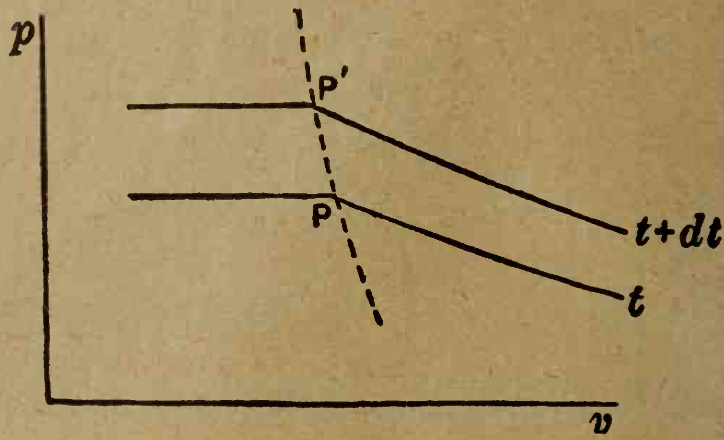
$$\therefore\quad Q=\kappa-W。$$

若$W>\kappa$,則Q爲負,同時在變化時之比熱爲負;若$W<\kappa$,則在變化時之比熱爲正。

94. 以定壓比熱表示定飽和比熱 (Expression for the specific heat at constant saturation in terms of the specific heat at constant pressure)

$$dQ=c_p dt+l'dp,\text{此處 } l'=-t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p,$$

沿飽和曲線(點線所示)由P而達P'時,



第四十二圖

$$\frac{dQ}{dt}=c_p+l'\frac{dp}{dt},$$

此處$\frac{dp}{dt}$為對飽和曲線之值。該值已知為$\frac{L}{t(v_2-v_1)}$,同時$\frac{dQ}{dt}$為c_2。

$$\therefore\quad c_2=c_p-t\left[\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p\right]_2\frac{L}{t(v_2-v_1)},$$

$$c_2=c_p-L\frac{\left[\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p\right]_2}{v_2-v_1},$$

此處$\left[\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p\right]_2$之意義,卽先求出未飽和蒸汽$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$之值,然後以飽和值$v_2, t, p$代入$v, t, p$。

附　錄

❶ Jour. Ecole Polyt. XIV. 1834.

第十章　系之平衡;相律

(Equilibrium of systems; The phase rule.)

95. 一系之自然變化條件 (Conditions of natural change of a system)

隔離系(Isolated system)——若一系脫離外界之影響,則狀態之任何自然變化(即自動的變化)增加熵之値,或 $d\phi > 0$。

96. 等溫變化(Isothermal change)

許多理論化學上之過程,往往一系爲其他介質(空氣,容器,其他)所圍繞,該質與介質有共同溫度 t,因介質甚大,故一系之變化對介質之溫度無若何影響。

若 ϕ, ϕ_0 爲系及介質之熵,因此二者組成一隔離系,故任何自然變化 $d\phi + d\phi_0 > 0$。

假定介質至系之熱的變移 dQ 爲可逆,則

$$-\frac{dQ}{t} = dQ_0,$$

$$\therefore \quad d\phi - \frac{dQ}{t} > 0。$$

但對於系

$$dQ = dE + dW。$$

所以　$$td\phi - dE - dW > 0$$

或　$$td\phi - dE > dW,$$

因 t 為常數,故 $$d(E-t\phi)<-dW,$$

或 $$d\psi<-dW,$$

此處之 dW 為該系發生等温變化時所作之功。

(α)定體積之等温變化(Isothermal change at constant volume)。

若當變化時所作之功為零,例如一系之體積為常數,則等温變化之條件為 $d\psi<0$。

(β) 定壓之等温變化 (Isothermal change at constant pressure)。

若所作之功完全係因體積之變化,則等温變化之條件 $d\psi<-dW$ 成為

$$d\psi+pdv<0。$$

在定壓等温變化,上方程可寫為

$$d(\psi+pv)<0,$$

或 $$d(E-t\phi+pv)<0,$$

或 $$d\zeta<0。$$

(由是知在自然的定體積等温變化, $d\psi<0$; 而在自然的定壓等温變化, $d\zeta<0$。)

須知在自然的等温過程 (卽一種不可逆的過程) $d\psi<-dW$ 或 $dW<-d\psi$, 卽由狀態 1 至狀態 2 該系所作之功 $<\psi_1-\psi_2$。

但前已知可逆過程所作之功 $=\psi_1-\psi_2$(§54)。故由第

一狀態至第二狀態,ψ之減小爲該系可能作之最大功。

97. 一系平衡之條件 (Conditions of equilibrium of a system)

若在一系之假定變化 δ 內,不能符合於實際的自然變化所需之條件時,則此變化不能發生而該系爲穩平衡(stable equilibrium)。

譬如一定溫定體積之狀態,能使其發假定變化 δ 時,$\delta\psi>0$,則該系爲穩平衡,卽在穩平衡時,ψ 爲極小。同理一定溫定壓系在穩平衡時,ζ 爲極小。

「若一系脫離外界之影響,同時其熵較等能之他種狀態之熵爲大時(或其能較等熵之他種狀態爲小),則該系爲穩平衡,狀態之任何自然變化,必歸結於熵之減少或能之增加,但此種現象在隔離系爲不可能。」(吉柏氏)

98. 單質之基本方程式(Fundamental equation of a simple substance)

設內能 E 已知爲 v,ϕ 之函數,故 $E=f(v,\phi)$。

現　　$dE=td\phi-pdv$。

所以　　$t=\dfrac{\partial E}{\partial p}$, $p=-\dfrac{\partial E}{\partial v}$,

由是　　$I=E+pv=E-v\dfrac{\partial E}{\partial v}$,

$$\psi=E-t\phi=E-\phi\frac{\partial E}{\partial \phi},$$

$$\zeta=E-t\phi+pv=E-\phi\frac{\partial E}{\partial \phi}-v\frac{\partial E}{\partial v}。$$

故 t,p,I,ψ,ζ 均可以 v,ϕ 表示之。

此種方程式如 $E=f(v,\phi)$ 謂之質之基本方程式(麥西亞 Massieu),因其他所有之熱力量均可由此方程式求出故也。

同樣可以證明 $I=f(p,\phi)$,或 $\psi=f(t,v)$,或 $\zeta=f(t,p)$ 均爲基本方程式。

99. 單質之熱力面 (Thermodynamic surface for a simple substance)

吉柏❶ (Willard Gibbs)於 1873 年指出用幾何圖形之應用,在研究熱力過程上之有價值。他取 v,ϕ,E 之值,爲一點之 x,y,z 坐標,所以基本方程式 $E=f(v,\phi)$ 成爲 $z=f(x,y)$,此爲面之方程式。面之各部代表質之固體,液體,及蒸氣之狀態,吉柏名該面爲**原面**(Primitive surface)。

因 $$t=\frac{\partial E}{\partial \phi},\quad p=-\frac{\partial E}{\partial v},$$

故 $$t=\frac{\partial z}{\partial y},\quad p=-\frac{\partial v}{\partial x},$$

所以溫度及壓力均以切平面(tangent plane)對於

$$x=0,\ y=0$$

二平面之傾角(inclination)決定之。

[在 x_0,y_0,z_0 之切平面爲

$$(x-x_0)\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0+(y-y_0)\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_0-(z-z_0)=0$$

或 $(x-x_0)(-p_0)+(y-y_0)t_0-z-z_0=0$。

該平面與平面 $z=-xp_0+yt_0$ 平行]。

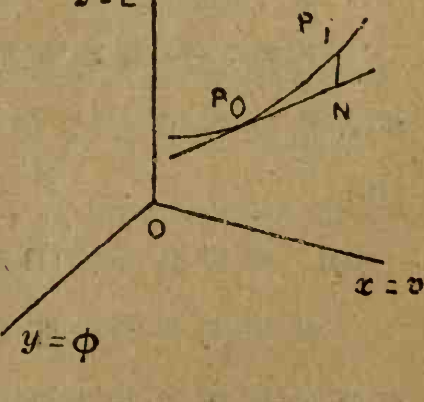
由代表質之固體,液體或蒸氣狀態之原面,吉柏得出一「導出面」(derived surface),及一三角平面 (triangu'ar plane),該導出面可擴爲三面,每面代表固體,液體,及蒸氣三態任何二種之混合物狀態,三角平面則代表三態(固體,液體,氣體)混合物之狀態(見吉柏氏 Scientific Papers, Vol. I, pp. 35−38 及 pp. 43−45)。

此兩種平面(導出面及三角平面)決定在所有狀態下質之熱力性質(§100)。

100. 穩度之幾何條件(Geometrical condition of stability)

設 P_0 代表質之平衡狀態,P_1 代表另一狀態。設通過 P_1 點與 Oz 平行之線與在熱力面 P_0 點之切平面相遇於 N。

切平面之方程式爲



$$(x-x_0)\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_0+(y-y_0)\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_0-(z-z_0)=0,$$

或 $$(x-v_0)(-p_0)+(y-\phi_0)t_0-(z-E_0)=0。$$

若 x_1, y_1, z_1 爲 P_1 點之坐標,由是 N 之 z 可以 $x=x_1, y=y_1$ 代入

第四十三圖

切平面求得。

所以N之z爲　$z=E_0+(v_1-v_0)(-p_0)+(\phi_1-\phi_0)t_0$,

同時P_1之z爲　$z=E_1$,

所以在定溫度t_0及定壓力p_0下,

$$P_1N=E_1-E_0+p_0(v_1-v_0)-t_0(\phi_1-\phi_0)$$
$$=(E_1-t_0\phi_1+p_0v_1)-(E_0-t_0\phi_0+p_0v_0)$$
$$=\zeta_1-\zeta_0.$$

但在定溫度及定壓力下,穩平衡之條件是ζ爲極小。由是若P_0爲一穩平衡狀態,則近P_0之任何狀態P_1,$\zeta-\zeta_0$必>0或$P_1N>0$;即熱力面必凸出並在P_0點之切平面上。

所以,在定溫度t_0及定壓力p_0情形下求平衡之狀態,可於原面及導出面作所有之切平面,其切平面之傾斜相當於t_0,p_0,即平行於

$$z=-xp_0+yt_0.$$

所有切點則爲平衡狀態,同時穩度則依靠在每點之面與切平面之關係。

其餘三種基本方程式之形式,同樣可用來決定熱力面;吉柏專利用ζ-t-p面(見他的Scientific Paper, Vol. I. pp. 115)。

101. 均勻混合物(Homogeneous mixture)

此種混合物全體必須爲物理的及化學的均勻,例如氣體的碘氫酸(hydriodic acid)分離爲氫及碘的蒸氣狀態;

電解質在遊離電解質之溶劑中分離;或醋酸及乙醇(酒精)(Ethyl alcohol)之混合物產生一些醋醇(Ethyl acetate)及水。每種混合物包含不同的質,但全體為物理的及化學的均勻。

混合物之內能 E 為 ϕ, v 及組成此混合物各質之質量 $m_1, m_2, \cdots\cdots m_n$ 之函數。假定混合後之質量為單位質量,則 $m_1+m_2+\cdots\cdots+m_n=1$。

$$dE=\frac{\partial E}{\partial \phi}d\phi+\frac{\partial E}{\partial v}dv+\frac{\partial E}{\partial m_1}dm_1+\frac{\partial E}{\partial m_2}dm_2+\cdots\cdots$$

若 $m_1, m_2, \cdots\cdots$ 在狀態變化後不變,則此混合物之行為如一定成分之單質,定成分之 $dE=td\phi-pdv$。

但 $dm_1, dm_2, \cdots\cdots$ 為零,(因假定 $m_1, m_2, \cdots\cdots$ 為常數)

$$dE=\frac{\partial E}{\partial \phi}d\phi+\frac{\partial E}{\partial v}dv。\therefore t=\frac{\partial E}{\partial \phi}, -p=\frac{\partial E}{\partial v}。$$

所以混合物之

$$dE=td\phi-pdv+\mu_1 dm_1+\mu_2 dm_2+\cdots\cdots+\mu_n dm_n \cdots\cdots(1)$$

此處 μ_1 代表 $\frac{\partial E}{\partial m_1}$, μ_2 代表 $\frac{\partial E}{\partial m_2}, \cdots\cdots \mu_n$ 代表 $\frac{\partial E}{\partial m_n}$。

由是,μ_1 之意義,就是該系內質1每增一單位所增加之能,吉柏名為該質之勢(Potential)。

102. 混合物之基本方程式(Fundamental equation for the mixture)

設

$$E=f(v, \phi, m_1, m_2, \cdots\cdots m_n),$$

此處 f 爲一已知函數。

$$dE=td\phi-pdv+\mu_1dm_1+\mu_2dm_2+\cdots\cdots。$$

$$\therefore\ t=\frac{\partial E}{\partial\phi},p=-\frac{\partial E}{\partial v},\mu_1=\frac{\partial E}{\partial m_1},\cdots\cdots$$

由是,混合物之熱的性質及物理的性質所依賴之量 $t,p,\mu_1,\cdots\cdots$ 均可找出。

103. 他種公式(Other formulae)

因混合物爲均勻的,由是若 $m_1,m_2,\cdots\cdots$ 均乘以任意比,E,ϕ,v 亦然,則 E 爲 $\phi,v,m_1,m_2,\cdots\cdots m_n$ 之一次均勻函數。

所以歐拉定理(Euler's theorem),

$$E=\frac{\partial E}{\partial\phi}\phi+\frac{\partial E}{\partial v}v+\frac{\partial E}{\partial m_1}m_1+\frac{\partial E}{\partial m_2}m_2+\cdots\cdots$$

所以 $E=t\phi-pv+\mu_1m_1+\mu_2m_2+\cdots\cdots$

由是 $I=t\phi+\mu_1m_1+\cdots\cdots\cdots\cdots$

$\psi=-pv+\mu_1m_1+\cdots\cdots\cdots\cdots,$

$\zeta=\mu_1m_1+\cdots\cdots\cdots\cdots。$ ……………(2)

求(2)之第一方程式之微分並用(1),則得

$$0=\phi dt-vdp+m_1d\mu_1+\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

求(2)之其他方程式之微分並利用(3),得

$$dI=td\phi+vdp+\mu_1dm_1+\cdots\cdots,$$

$$d\psi=-\phi dt-pdv+\mu_1dm_1+\cdots\cdots,$$

$$d\zeta=-\phi dt+vdp+\mu_1dm_1+\cdots\cdots。$$

以上最後四個方程式,爲連接變數

$$t,p,\mu_1,\mu_2,\cdots\cdots,$$

$$I,\phi,p,m_1,m_2,\cdots\cdots,$$

$$\psi,t,v,m_1,m_2,\cdots\cdots,$$

$$\zeta,t,p,m_1,m_2,\cdots\cdots。$$

之四個基本方程式。

104. 不均匀的混合物(Heterogeneous mixtures)

吉柏於1875至1878年間,公布一組最可注意之報告「不均勻質之平衡」。彼之方法與結果之價值均爲研究理論化學者所承認。蓋分類及解釋實驗的事實,實爲相律獨具之特長。非此則實驗的事實之詳細情形終有模糊不清之感。

吉柏注意於一混合物,該混合物爲極少數之獨立質所組成,此獨立質謂之「成分」(Component),該混合物含有諸均勻部份,此均勻部份謂之「相」(Phase),任一成份可進入每一相。此種混合物例如不蒸發鹽(Non-volatile salt)之水溶液與無水鹽(Anhydrous salt)及水蒸氣接觸。在此混合物內有兩種成分,卽鹽與水,但有三「相」,卽固體鹽,溶液,蒸氣;每一相皆爲均勻的。

105. 定溫平衡之條件(Conditions of equilibrium at constant temperature)

吉柏首先討論每一「相」內含有每種成分之情形。

設成分之種數爲n,相之數爲p。

設 $m_1', \cdots\cdots m_n'$ 爲 $s_1, \cdots\cdots s_n$ 成分物質 (Component substances)在第一相內之質量。

設 $m_1'', \cdots\cdots m_n''$ 爲 $s_1, \cdots\cdots s_n$ 成分物質在第二相內之質量。

設 $m_1^p, \cdots\cdots m_n^p$ 爲 $s_1, \cdots\cdots s_n$ 成分物質在第 p 相內之質量。

由是,因對於一已知相(卽均匀混合物)

$$d\zeta = -\phi dt + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots\cdots \text{(§103)}$$

故在定溫度及定壓力下之一相

$$d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots\cdots + \mu_n dm_n,$$

同時 $\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_1}$, $\mu_2 = \frac{\partial \zeta}{\partial m_2}$, $\cdots\cdots \mu_n = \frac{\partial \zeta}{\partial m_n}$。

平衡時,在定溫及定壓力 ζ 爲最小;或至第一級 $d\zeta = 0$。

所以

$$\left.\begin{aligned} 0 = \mu_1' dm_1' + \mu_2' dm_2' + \cdots\cdots\cdots + \mu_n' dm_n' \\ + \mu_1'' dm_1'' + \mu_2'' dm_2'' + \cdots\cdots + \mu_n'' dm_n'' \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ + \mu_1^p dm_1^p + \mu_2^p dm_2^p + \cdots\cdots\cdots + \mu_n^p dm_n^p \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (1)$$

每一種成分之總質量已知。

所以

$$\left.\begin{array}{l} dm_1'+dm_1''+\cdots\cdots+dm_1^p=0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ dm_n'+dm_n''+\cdots\cdots+dm_n^p=0 \end{array}\right\}\cdots\cdots(2)$$

方程式(2)以$\lambda_1,\cdots\cdots\lambda_n$乘之,而與(1)相加,並將各微分之係數等於零,得

$$\mu_1'+\lambda_1=0,\ \mu_1''+\lambda_1=0,\ \cdots\cdots\mu_1^p+\lambda_1=0,$$

$$\mu_2'+\lambda_2=0,\ \mu_2''+\lambda_2=0,\ \cdots\cdots\mu_2^p+\lambda_2=0,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\mu_n'+\lambda_n=0,\ \mu_n''+\lambda_n=0,\ \cdots\cdots\mu_n^p+\lambda_n=0。$$

所以

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1'=\mu_1''=\cdots\cdots=\mu_1^p \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_n'=\mu_n''=\cdots\cdots=\mu_n^p \end{array}\right\}\cdots\cdots(3)$$

故物質s_1在每一相內之勢均相等,同樣物質$s_2,\cdots\cdots s_n$在每一相內之勢亦均相同。

106. 相律(Phase rule)

每一相之組成以m_1: m_2: m_3: $\cdots\cdots m_n$決定之;或每一相之組成以$(n-1)$個變數表之。

故決定p個相之組成,則有$p\ (n-1)$個變數;這些變數

與溫度及壓力總共為$[p(n-1)+2]$個變數。方程式(3)可用以決定$n(p-1)$個變數。故有

$$[p(n-1)+2]-n(p-1)$$

個變數為任意變數或$(n-p+2)$個獨立變數。

獨立變數之數目為$(n-p+2)$之此種結果,建立吉柏氏之相律,此處n為成分之種類,p為相之數目。相律之最大價值則為在實驗上如一指導者,此為羅斯波(Bakhuis Roozeboom)在不均勻化學系之研究而首先指出。

107. 無變數系(Non-variant system)

此系之$p=n+2$,故獨立變數之數目或「自由向」(degrees of freedom)為零;諸相僅能於一定溫度與壓力下接觸而存在,每相有一定之組成。

單變數系(Mono-variant system)(凝結系 Condensed system)

在此種情形,$p=n+1$,同時自由向為1,即溫度,或壓力,或任一相之組成為假定,則其餘均定。例如在任一某已知溫度,其餘壓力及諸相之性質皆為一定是也。

雙變數系(Di-variant system)

$p=n$時之自由向為2;即溫度,壓力及相之組成三者中任何二者為任意變數,其餘為已定。例如在任意已知溫度及壓力下,各相之性質為一定也。

108. 相律之舉例(Illustrations of the phase rule)

(1)冰,水,及蒸汽相接觸。

成分物質只一種(水),但其相有三,卽固體,液體,及蒸汽是也;由是$n=1, p=3$,此系爲無變數系,三者僅能於某一定溫度及壓力下存在。(溫度爲 −.0074°C.,壓力爲 4.6 mm.)該點謂之曰**三相點**(Triple point)。

用很高的壓力時,嘉曼(Jammann)❷找出三種結晶體不相同的冰,同時布曼(Bridgman)❸擴張溫度及壓力之限程(Range)而得五種結晶體不相同的冰。後一種情形之$n=1, p=7$。相律指出p不能超過$n+2$,不然,則自由向爲負,故一種成分,其相不能超過$n+2=1+2=3$。此種情形與嘉曼及布曼所觀察者相符合,他們並未在何種情形得着三相以上彼此之平衡。(此係指一種成分,若其相有三則彼此間不能有平衡)。

(2)食鹽之水溶液(Solution of common salt in water)。

(*a*)假定鹽爲不揮發體,故不能成爲蒸氣相(Vapour phase)。若水很多,則有兩種成分(鹽,水)及二相(溶液,蒸氣),或$n=2, p=2$,此爲雙變數系。變數爲三,卽壓力,溫度,及溶液之濃度(卽鹽之質量與溶液內水之質量之比)。由相律得知三變數中任二者爲獨立變數。例如此二獨立變數爲溫度及濃度,則壓力卽可決定;或任何已知濃度及溫度之溶液有一定之蒸氣壓力。

(*b*)當溫度降低時,某一點達到後,純冰(pure ice)卽由

溶液中分出。此時則有三相(冰,溶液,蒸氣)或 $n=2, p=3$, 此爲單變數系。此系僅有一個獨立變數,例如溫度取爲獨立變數時,則壓力及濃度爲須確定者。故任何一已知溫度,必有一定濃度之溶液及一定之蒸氣壓力也。

(c)於相當的低溫度下,可溶性之極限達到,濃度則因冰之分出而增加,並得着冰結晶體與鹽結晶體之混合物,古椽里❹ (Guthrie)名該混合物爲**冰鹽寒劑** (Cryohydrate)。現在有四相,卽冰,鹽結晶體,溶液,蒸氣;$n=2, p=4$,此爲一無變數系,此系僅能以定濃度之溶液於一已知溫度及壓力下存在。食鹽及水之此種溫度爲$-22°$C.〔冰鹽寒劑點(Cryohydric point)〕,壓力爲 .73 mm.,同時溶液相爲鹽36份與水100份。

(3)凝固混合物(freezing mixtures)。

當鹽與冰混合時,有些鹽被附於冰上之水溶解,由是有鹽,冰,溶液,及蒸氣相接觸。該系除在$-22°$C. 不能平衡;所以更多的冰溶解,此系亦繼續冷却,至達到$-22°$C. 爲止。

(4)水與蒸汽(Water and steam)。

此處 $n=1, p=2$; 此系爲單變數系。每相之組成爲一定,一相僅有水,他一相則僅有蒸汽。變數爲溫度及壓力,二者中只有一個爲獨立變數。故任一已知溫度卽有一定之蒸汽壓力。

109. 含有兩種成分之均勻混合物之熱力面 (Thermo-

dynamic surface for a homogeneous mixture of two components)

§103 所指出者係均匀混合物五種形式基本方程式中之一種,該種方程式連接變數$\zeta,t,p,m_1,\cdots\cdots m_n$。

故二成分系(two component system)之基本方程式為$\zeta=F(t,p,m_1,m_2)$。若ζ係對單位質量之混合物而言,則$m_1+m_2=1$。以c表示m_1,

$$\zeta=F(t,p,c,1-c) \text{ 或 } \zeta=f(t,p,c)。$$

變數c為第一質在混合物內之濃度可由0變至1。

若實驗在大氣壓下進行,則p為常數,所以$\zeta=f(t,c)$。若取c,t,ζ之值為坐標x,y,z,則$\zeta=f(t,c)$成為

$$z=f(y,x),$$

此面決定混合物在大氣壓力下之性質。

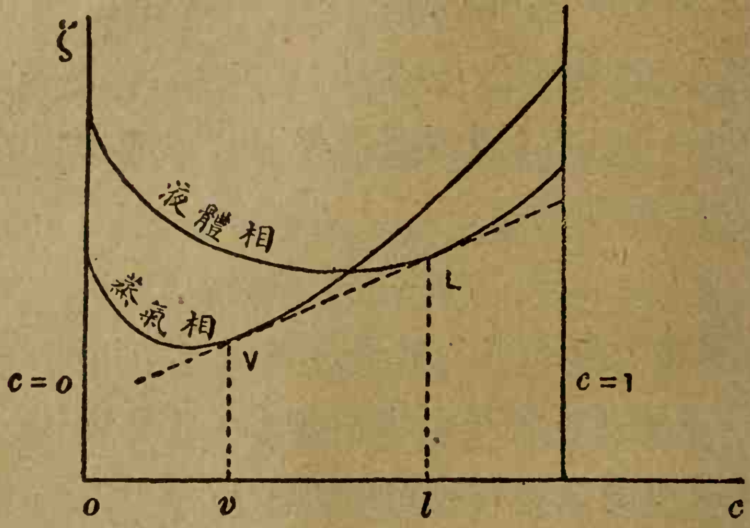
該面被平面$t=t_0$所截之截面為一曲線,該曲線在平面$t=0$上投影方程式為$\zeta=F(c)$。實驗在溫度t_0進行時,ζ與c之關係可以找出。同時截面之形狀亦即決定。故此面可用在一定溫度限程內之觀察結果作成之。

110. 含有兩種液體之混合物之蒸餾(distillation of a mixture of two liquids)

若液體混合物成為一均匀之混合物,則在蒸餾過程中有二相(液體及蒸氣)及二種成分。

設液體相(Liquid phase)在溫度t之ζ-c曲線已經找

出,同時蒸氣相 (Vapour phase) 在温度t之ζ-c曲線亦經找出。作此二曲線之共同切線,切二曲線於 L,V。當二相平衡時,則每一成分在二相內之勢相同(§105)。



第四十四圖

但勢$\mu=\frac{\partial\zeta}{\partial m}$;所以$\frac{\partial\zeta}{\partial m_1}$在二相內之值相等;故$\frac{\partial\zeta}{\partial m_2}$在二相內之值亦相等。但 $m_1=c, m_2=1-c$, 由是$\frac{\partial\zeta}{\partial c}$在二相必相同。但$\frac{\partial\zeta}{\partial c}$爲切線之變率(Gradient),故$\frac{\partial\zeta}{\partial c}$在二曲線之$L,V$點相同,所以$L,V$代表二相之共同存在狀態。$L,V$之橫坐標決定相應之濃度,由是決定液體相及蒸氣相在温度t之組成。

此方法爲羅斯波❺所闡明,而用以研究固體溶液者(合金),但其始實源於吉柏氏。❻

附 錄

❶ Sc. Papers, Vol. I, p. 33.

❷ Ann. der. Physik, 1900.

❸ Proc. Amer. Acad. 1912.

❹ Phil. Mag. 1875.

❺ Zeit. phys. Chem. 1899.

❻ Trans. Connecticut Acad. 1875; Coll. Papers, Vol. I, p. 120.

第十一章　滲透壓力;蒸氣壓力;氣體混合物

(Osmotic Pressure;Vapour Pressure; Gas Mixtures)

111. 滲透壓力

植物之細胞 (Cell), 有允許水分透過其垣壁之性質,但水內溶解之物質,則不能通過其垣壁。有此種性質之人工細胞,亦可製備,其製備之法,可用一盛有硫酸銅溶液之多孔圓筒,浸於亞鐵氰化鉀溶液(Solution of potassium ferrocyanide) 中。在垣壁間積有亞鐵氰化銅沉澱之精緻薄膜。此種薄膜有植物細胞垣壁相類之作用,此卽所謂之「半透」薄膜(Semi-permeable membrane)。

在浦裴福實驗中(Pfeffer's experiment), 細胞 (人工)用蔗糖之溶液充滿,並浸於定溫之水內,細胞之上口關閉並連於一流體壓力計。水可由外部浸入,但無糖洩出,同時細胞內部之壓力升高至最大值,此卽溶液之「滲透壓力」。

112. 滲透壓力與氣體壓力

浦裴福找出滲透壓力與溶液之濃度成比例,或與單位體積內糖之克分子數成比例;同時亦隨溫度而改變。關於一理想氣體 $p=nRt$, 此處 n 為單位體積內氣體之克分

子數,t 爲氣體之溫度,故滲透壓力之定律,與氣體壓力之定律相同。凡特荷甫(Van't Hoff)用所假定之滲透壓力關係 $p=nRt$,,並借重浦裴福關於蔗糖之實驗數據,而計算 R 之值。

百分之一的糖溶液(糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$,其分子量爲342),在溫度280 abs. 時,其滲透壓力爲505 mm. 水銀柱。

$$\therefore\ p=\frac{505}{760}\times 1013600\ \text{達因/平方厘米。}$$

$n=$ 每立方厘米溶液之克分子數 $=\frac{1}{100}\times\frac{1}{342}$,

$t=280$ 絕對溫度,

$$\therefore\quad R=\frac{505\times 1013600\times 34200}{760\times 280}=84.1\times 10^6。$$

對於氣體之常數 $R=83.6\times 10^6$。

由此種顯明之符合,而得凡特荷甫之結論:❶在稀溶液內,糖分子所產生之壓力,與佔同空間之氣體糖分子所產生之壓力相同。

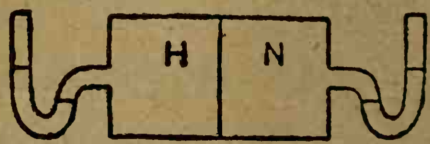
凡特荷甫推廣該結論至所有之細散物質。所謂細散物質者卽其各分子團之距離甚遠,故其運動之大部份,不致受分子間相互作用之影響也。(滲透之基本論述見 Phil. Trans. 1897 Larmor 之論文)。

113. 氣體之滲透壓力

下之實驗爲亞鋭耐斯❷ (Arrhenius) 所建議,但爲羅曼塞❸ (Ramsay) 所實際完成者,該實驗對溶液之滲透壓

力放出不少光明。H及N爲等量之容器,其間以鈀製之壁隔離之。一盛氫一盛氮,同時二者之壓力均爲大氣壓。溫度升高後,鈀之作用如一半透薄膜,但僅允氫透過。平衡達到後,容器漸漸冷却,結果盛氫之容器H的壓力爲$\frac{1}{2}$大氣壓,氫及氮的混合物之壓力爲$1\frac{1}{2}$大氣壓。

若在開始時,H及N內單位體積之分子數爲n(由亞佛加德羅定律,二容器內單位體積之分子數相等),同時在實驗後,H容器內單位體積氫之分子數爲n_1,在N內單位體積氫之分子數爲n_2,在N內單位體積氮之分子數爲n,由是



第四十五圖

$$1\,\text{atm.}=nRt,$$

$$\frac{1}{2}\text{atm.}=n_1Rt,$$

及
$$1\frac{1}{2}\text{atm.}=(n+n_2)\,Rt。$$

$$\therefore\quad \frac{n}{2}=\frac{n_1}{1}=\frac{n+n_2}{3}。$$

$$\therefore\quad n_1=\frac{1}{2}n,\quad n_2=\frac{1}{2}n。$$

故知達到平衡時,透過之氣體,在薄膜兩邊單位體積所含之分子數必相等(即在H內單位體積之氫分子數等於在N內單位體積之氫分子數)。

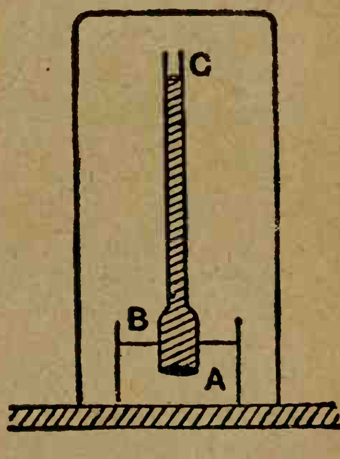
再者,實驗完成後,因氮所產生之壓力$=nRt=1\,\text{atm.}$,

故 H 及 N 內之壓力差,即爲氮之滲透壓力。此實驗之氫與氮相當於水及蔗糖,氮之壓力相當於浦裴福實驗中之滲透壓力。

114. 蒸氣壓力及滲透壓力之關係(Vapour pressure and osmotic pressure)

鹽溶液之蒸氣壓較純溶劑之蒸氣壓低。凡特荷甫❹證明此蒸氣壓力之降低,與溶液之滲透壓力成比例。亞銳耐斯❺由下之方式得着此種結果。

含有糖溶液之長管,一端以半透薄膜 A 封閉,此端浸於容水器內,同時全體以一遮蔽物蓋之,並將內之空氣抽出。



第四十六圖

設 p 爲水之蒸氣壓力,

p' 爲溶液之蒸氣壓力,

P 爲溶液之滲透壓力。

在 B 處之壓力爲 p,此亦即 A 下下面之壓力,A 之上面壓力爲 $p+P$。在 C 處之壓力爲 p'(A 向溶液一面謂之上面,朝水之一面謂之下面)。

由 AC 溶液柱之平衡,得 $p+P-p'=\rho h$,此處 ρ 爲溶液單位體積之重,h 爲 C 離 B 之高。

由 B,C 間蒸氣柱之平衡,得 $p-p'=\sigma h$,此處 σ 爲蒸氣單位體積之重,並假定該值在 B,C 間爲常數。

$$\therefore\quad \frac{p-p'+P}{p-p'}=\frac{\rho}{\sigma},$$

或

$$\frac{P}{p-p'}=\frac{\rho}{\sigma}-1,$$

當 $\frac{\rho}{\sigma}$ 之值甚大,上式可書作

$$\frac{P}{p-p'}=\frac{\rho}{\sigma}。$$

或

$$p-p'=\frac{\sigma}{\rho}P。$$

115. 蒸氣壓力與濃度之關係(Vapour pressure and concentration)

$$\frac{p-p'}{p}=\frac{\sigma}{\rho}\,\frac{P}{p}。$$

現 $p=nRt$ 及 $P=n'Rt$, 此處 n 爲單位體積內蒸氣之分子數, n' 爲單位體積內糖之分子數。

$$\therefore\quad \frac{p-p'}{p}=\frac{\sigma n'}{\rho n}。$$

若 n'' 爲單位體積內水之分子數,並假定稀溶液之密度等於水之密度,則 $\frac{\sigma}{\rho}=\frac{n}{n''}$。

[方程式 $\frac{\sigma}{\rho}=\frac{n}{n''}$ 含有溶劑(卽此處所用之水)的液體分子量與蒸氣狀態分子量相等的意義]。

$$\therefore\quad \frac{p-p'}{p}=\frac{n'}{n''}=\frac{\text{單位體積內糖之分子數}}{\text{單位體積內水之分子數}}.$$

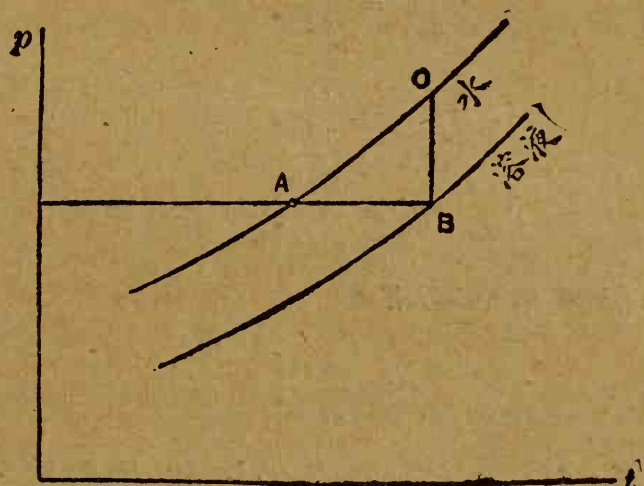
$$\therefore\quad \frac{p-p'}{p}=\frac{1}{N},$$

此處N為溶解一糖分子所需之水分子數。

故蒸氣壓力之相對(Relative)降低,與溶劑及溶解物之性質無關,僅與牠們的相對分子數有關。

此種結果首先為羅特(Raoult)⑥用十四種不同之溶劑及溶解物做實驗得來;至於理論的演繹,則歸功於凡特荷甫及亞鋭耐斯。

116. 溶液之沸點(Boiling point of solution)



第四十七圖

圖中較上之曲線,表示水在沸點時壓力與溫度之關係,較低之曲線,則表示溶液在沸點時壓力與溫度之關係,A點之縱坐標為大氣壓p,其橫坐標t為水之沸點。B之橫坐標$t+dt$為在大氣壓力下溶液之沸點,故沸點因溶解物之存在所升高的溫度為dt。BC為因溶解物之存在所降低的蒸氣壓力,該值等於$\frac{p}{N}$,因$\frac{p-p'}{p}=\frac{1}{N}$。

但在水之汽化點 $\frac{BC}{BA}=\frac{dp}{dt}$，同時由克勞浦方程式

$$\frac{dp}{dt}=\frac{L}{(v-v')t},$$

L 爲潛熱，v, v' 爲單位蒸氣及液體(水)所佔之體積；故 $\frac{v'}{v}$ 可不計算，

$$\frac{BC}{BA}=\frac{L}{vt}.$$

$$\therefore \quad \frac{p}{Ndt}=\frac{L}{vt}.$$

$$\therefore \quad dt=\frac{pvt}{NL}.$$

在於蒸氣用 $pv=Rt$，

$$dt=\frac{Rt^2}{NL}.$$

若 L 爲一克分子水之汽化熱，故 R 約等於 2 卡 (§5)，所以

$$dt=\frac{2t^2}{NL}.$$

若溶液含有100克分子溶劑及 n 克分子溶解物時，

$$dt=\frac{2t^2}{L}\cdot\frac{n}{100},$$

$$dt=(.02)\frac{t^2n}{L}.$$

該公式決定沸點升高之溫度，並經柏克曼❼ (Beck-

mann)以十種不同的溶劑作實驗證實。

117. 由沸點之升高來決定溶解物之分子量(Determination of molecular weight of a dissolved substance from the rise of the boiling point)

此處用一計算問題以說明之。

若一克碘溶解於50克醚內,得知其沸點之升高爲.167°C.。

醚之沸點爲34°.9 C.,每克之汽化潛熱爲90.45卡。醚之分子量爲74。〔醚$(C_2H_5)_2O$〕。

$$\therefore \quad L=90.45\times 74。$$

$$\therefore \quad \frac{.02t^2}{L}=\frac{1}{50}\times\frac{(307.9)^2}{90.45\times 74}=.283。$$

所以對於醚 $dt=n(.283)$。

現假定M爲溶解碘之分子量,則$\frac{1}{M}$爲溶液中碘之克分子數;同時50/74爲醚之克分子數。

$$\therefore \quad \frac{1}{M}\Big/\frac{50}{74}=n/100。$$

$$\therefore \quad M=\frac{148}{n}=\frac{148\times .283}{dt},$$

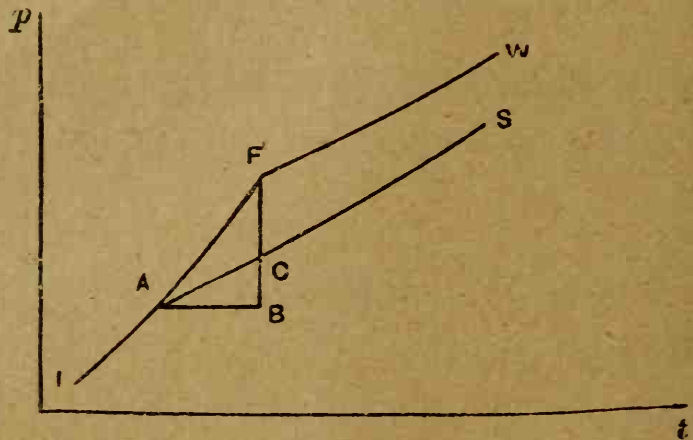
$$dt=.167,$$

$$\therefore \quad M=\frac{148\times .283}{.167}=251。$$

已知碘之原子量爲127,所以在醚溶液中,碘之分子含有二個原子。

由觀測磷及硫在二硫化炭內之溶液結果,得知在溶液內,磷分子含有四個原子,硫含有八個原子。

118. 溶液之凝固點(Feezing point of solutions)



第四十八圖

FW 爲水之蒸氣壓力曲線,同時 FI 爲冰之蒸氣壓力曲線。

F 爲冰,水,及蒸氣在同壓力下(4.6 mm.)之平衡三相點〔§108(1)〕。

AS 爲溶液之蒸氣壓力曲線。

當溶液凝結時,溶液與結出之冰及蒸氣平衡,故三者受有同樣壓力。所以 A 爲溶液之凝結點。故凝結點降低 AB (dt)。

設 L= 一克分子冰之汽化潛熱。

L'= 一克分子冰之熔解潛熱,

v= 一克分子水之蒸氣體積。

$p=$ 在 F 點或 A 點之蒸氣壓力(約)。

於冰——蒸氣曲線 $\frac{FB}{dt}=\frac{dp}{dt}$, 由克勞浦方程式,

$\frac{dp}{dt}=\frac{L+L'}{vt}$, $L+L'$ 爲一克分子冰之汽化潛熱,當一克分子冰之體積與一克分子水之蒸氣體積 v 比較,一克分子冰之體積可以略去。

$$\therefore \quad \frac{FB}{dt}=\frac{(L+L')p}{Rt^2},$$ (用 $v=\frac{Rt}{p}$ 代入 $\frac{dp}{dt}=\frac{L+L'}{vt}$ 中之 v)。

又於溶液——蒸氣曲線 $\frac{CB}{dt}=\frac{dp}{dt}$,因溶液甚稀,故於水—蒸氣曲線約爲 $\frac{CB}{dt}=\frac{dp}{dt}$,

$$\therefore \quad \frac{CB}{dt}=\frac{dp}{dt}=\frac{Lp}{Rt^2}.$$

由 $\frac{FB}{dt}=\frac{(L+L')p}{Rt^2}$ 及 $\frac{CB}{dt}=\frac{Lp}{Rt^2}$,得

$$FC=\frac{L'pdt}{Rt^2}.$$

但 FC 爲溶液下降的蒸氣壓力並等於 p/N

$$\therefore \quad \frac{1}{N}=\frac{L'dt}{Rt^2}.$$

$$\therefore \quad dt=\frac{Rt^2}{NL'}=\frac{2t^2}{NL'}.$$

故 n 克分子溶解物溶解於100克分子溶劑內之溶液,

$$dt=\frac{(.02)nt^2}{L'},$$

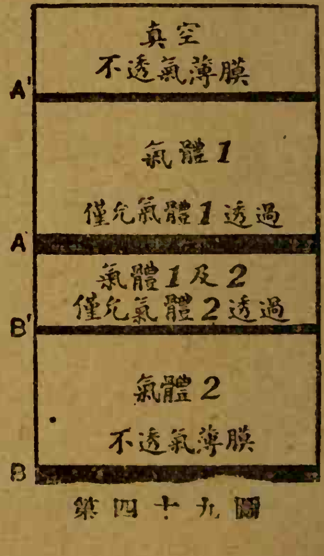
L' 為溶劑之熔解潛熱。

由冰點的下降可以決定溶解物之分子量。

這些決定分子量之方法,在研究分子上甚有價值,在這些方法未發明之前,欲求一質之分子量,須先將該質變為氣體。故祇能限於汽化時不發生化學變化者幾種物質而矣。

119. 氣體混合物及稀溶液(Gas mixture and dilute solution)

道爾頓(Dalton)證明氣體混合物內每一成分所作用之壓力,與此成分單獨佔有全體積時所作用之壓力相等。氣體之熵亦有同樣性質。由吉柏氏[8]之結果,悉氣體混合物之熵,等於諸成分在等溫等體積下之熵之和。此種性質經蒲郎克[9]用下之半透薄膜方法證明,此方法對於理論化學內許多理論的演繹則甚屬重要。



第四十九圖

右圖之圓筒內,有四個活塞,A,B 為固定的,A',B' 為活動的,但 A' 與 B' 間之距離 $A'B'$ 一定,並等於 A,B 間之距離 AB。該系之性如圖所示。

第一步先使 A',B' 與 A,B 重

合,由是 AB 空間則含有氣體1及2混合物。以後使 A',B' 漸漸上升,(但 A' 及 B' 間之距離保持與 A,B 間之距離相等),由是氣體1通過半透活塞 A 而至空間 AA',氣體2通過半透活塞而至空間 BB'。

當 B' 與 A 接觸後,則氣體1與2完全分離。

欲求出該過程所作之功,必須先求出在三空間內任一階段之壓力。由 §113 之氣體滲透平衡條件,得知 A 兩邊之氣體1每單位體積所含之分子數相同(n_1),B 兩邊之氣體2每單位體積所含之分子數亦相同(n_2)。

所以在 $A'A$,AB',$B'B$ 內之壓力為 p_1,p,p_2,此處

$$p_1=n_1Rt,\ p=(n_1+n_2)Rt,\ p_2=n_2Rt。$$

故組合活塞 A',B' 向上之總壓力(每個活塞均取單位面積)為

$$p_1-p+p_2=n_1Rt-(n_1+n_2)Rt+n_2Rt=0$$

由是得知在等溫過程中,所作之功為零。氣體內能僅為溫度之函數,所以氣體之內能為常數。現

$$dE=td\phi-dW,$$

因 $dE=0$,$dW=0$,所以 $d\phi=0$,或該系之熵不因過程而變更。但在過程之終結,每一氣體所佔之體積,與混合物起始之體積相等,由是該定理亦隨之而證實。

120. 氣體混合物之熵(Entropy of a gas mixture)

已於(§39)證明一克分子理想氣體之熵為

$$\phi=c_v \log t+R \log v+C=c_v \log t+R \log\left(\frac{t}{p}\right)+\kappa,$$

此處 $R=83.6\times10^6$。

設一氣體混合物含有 n_1 克分子之第一氣體,n_2 克分子之第二氣體,等等。

用上節之定理,得此混合物之熵爲

$$\phi=n_1\left[c_{v1} \log t+R \log \frac{t}{p_1}+\kappa_1\right]+n_2\left[c_{v2} \log t+R \log \frac{t}{p_2}+\kappa_2\right]+\text{etc.}。$$

此處 $p_1,p_2,\cdots\cdots$ 爲每一氣體所作用之壓力,卽道爾頓之分壓力(partial pressure)。

現 $p_1=n_1Rt, p_2=n_2Rt,\cdots\cdots$ 同時混合物之壓力爲 $(n_1+n_2+\cdots\cdots)Rt$。

$$\therefore\quad p_1=\frac{n_1}{\Sigma n}p,\cdots\cdots \text{ 或 } p_1=c_1p, p_2=c_2p,\cdots\cdots。$$

此處 $c_1=\frac{n_1}{\Sigma n}, c_2=\frac{n_2}{\Sigma n},\cdots\cdots$, $c_1, c_2,\cdots\cdots$ 第一氣體,第二氣體,……之濃度。

$$\therefore\quad \phi=\Sigma n_1\left[c_{v1} \log t+R \log\left(\frac{t}{c_1p}\right)+\kappa\right]\cdots\cdots(1)$$

121. 因擴散而增之熵 (Increase of entropy due to diffusion)

氣體未混合前之總熵爲

$$\Sigma n_1\left[{}_{v1} \log i+R \log \frac{t}{p}+\kappa_1\right]\cdots\cdots\cdots(2)$$

因擴散而成爲一均勻混合物後,所增加之熵爲(1)與(2)之差,即

$$\Sigma(-n_1R\log c_1)=\Sigma n_1R[-\log c_1]=\Sigma n_1R\log\frac{1}{c_1},$$

$$c_1=\frac{n_1}{\Sigma n},$$

$$\Sigma(-n_1R\log c_1)=\Sigma n_1R\log\left(\frac{n_1+n_2+\cdots\cdots}{n_1}\right),$$

(1)與(2)之差爲一正量。故熵之增加與所用氣體之性無關,僅依所用之克分子數而定。

122. 氣體混合物之熱力學 (Thermodynamics of a gas mixture)

蒲郎克[1]對於氣體混合物構造一ζ函數。

一克分子氣體之內能$=c_vt+h$, h爲一常數。

所以氣體混合物之內能爲

$$E=\Sigma n_1(c_{v1}t+h),$$

同時 $$\phi=\Sigma n_1\left[c_{v1}\log t+R\log\frac{t}{c_1p}+\kappa_1\right],$$

及 $$pv=(n_1+n_2+\cdots\cdots)Rt。$$

$$\therefore\ \zeta=E-t\phi+pv=\Sigma n_1(c_{v1}t+h_1)-t\Sigma n_1\left[c_{v1}\log t\right.$$
$$\left.+R\log\left(\frac{t}{c_1p}\right)+\kappa_1\right]+Rt\Sigma n,$$

或 $$\zeta=\Sigma n_1\left[c_{v1}(t-t\log t)+h_1-Rt\log\frac{t}{p}-\kappa_1t+Rt\log c_1\right]$$

$$=\Sigma n_1[\phi_1+Rt\log c_1]。$$

此處ϕ僅為t,p之函數。

故ζ為$t,p,n_1,n_2,\cdots\cdots$等之函數。

此爲吉柏氏$\zeta,p,t,m_1,m_2,\cdots\cdots$等式樣(§103)之一基本方程式,由此方程式,可以求出均勻氣體混合物所有之熱力性質。蒲郎克用ζ函數之最小性質(minimum property),找出之公式,由該公式,可決定於任何已知溫度及壓力下之氣質的化學分離狀態。

123. 稀溶液之熱力學 (Thermodynamics of dilute solution)

蒲郎克① 對稀溶液又找出同形式之ζ函數。他應用該函數,演出享利定律(溶解之氣體的濃度,與此氣體在液體表面作用之壓力成比例);求出以溶劑每分子所溶解的溶解質之分子數,表示沸點及冰點變化之公式;並解決溶解質爲游離狀態時的一些問題。

124. 表面張力與溫度之關係 (Surface tension and temperature)

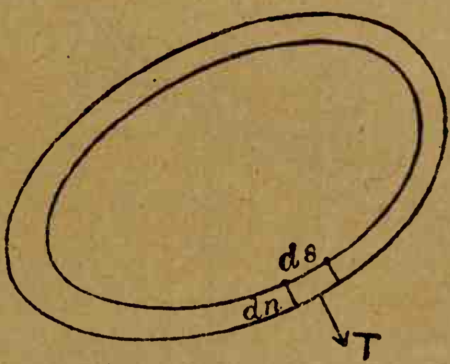
公式$T=T_0(1-a\theta)^n$,已經用了一些有機液體的實驗證實,該公式表示液體表面張力之變更與其蒸氣溫度θ°C.之關係(液體表面係與空氣接觸)。數字a,n爲各個已知液體的常數。對各液體a之値爲10^{-3}級,n近於常數,約等於1.2。

在臨界溫度時,蒸氣與液體並無何種區別,故表面張

力爲零,所以臨界溫度 θ_c°C. 以 $1-a\theta_c=0$ 決定之,或 $\theta_c=\frac{1}{a}$。由表面張力實驗找出之臨界溫度 θ_c,與直接觀測之結果甚相符合。

液汽每單位界面面積之能(E)與表面張力之關係,可用湯姆孫方程式表示之。設某部界面面積由 A 增至 $A+dA$。故表面張力沿外週所作之功 $=\Sigma\ (Tds)\ dn=T\Sigma dsdn=TdA$。同時增加之能爲 EdA。

若溫度爲常數,ψ 之增加 = 所作之功 $=TdA$, 同時增加之 $E=EdA$。



第五十圖

湯姆孫方程式

$$\psi=E+t\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_v$$

以 ψ, E 之值代入湯姆孫方程式,

$$\therefore\quad TdA=EdA+t\left[\frac{d}{dt}(TdA)\right]_v,$$

$$\therefore\quad T=E+t\frac{dT}{dt},$$

上之方程式表示在溫度 t 時,表面張力與表面能力之關係。

現設用

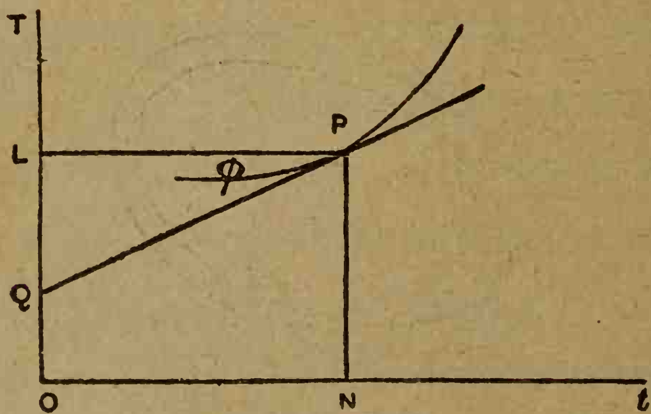
$$T=T_0(1-a\theta)^n \text{ 及 } \theta=t-273.1$$

作成 T,t 曲線。

若在任意點 P 之切線與 OT 相遇於 Q,

$$OQ=PN-LQ=PN-LP\tan\phi$$

$$=T-t\frac{dT}{dt}=E。$$

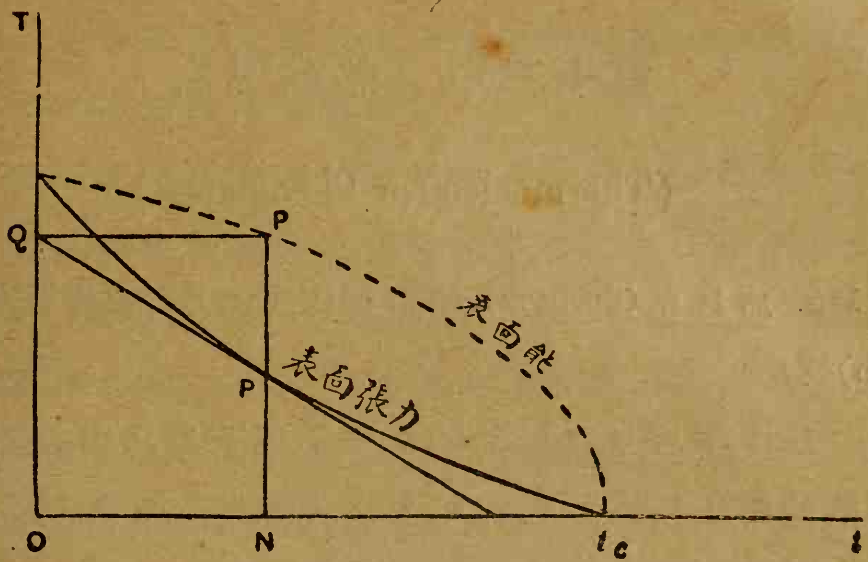


第五十一圖

故 PN 表示 T, OQ, 表示 E。

T,t 之實際曲線如下所示,該曲線與 t 軸相交於臨界溫度 t_c 處。

若在任意一點 P 之切線與 T 軸相交於 Q, 同時通過 Q 點作一與 t 軸平行之線與 NP 相交於 P', P' 爲已作之 (E,t) 曲線上一點,由是該曲線可以畫出如點線所示。



第五十二圖

附　　錄

❶ Phil. Mag. 1888.
❷ Zeit. phys. Chem. 1889.
❸ Phil. Mag. 1894.
❹ Zeit. phys. Chem. 1887.
❺ Zeit. phys. Chem. 1889.
❻ Zeit. phys. Chem. 1888.
❼ Zeit. phys. Chem. 1889.
❽ Coll. Papers, Vol. I, p. 153
❾ Wied. Ann. 1883.
❿ Wied. Ann. 1883.
⓫ Wied. Ann. 1887.

第十二章 熱電現象

(Thermoelectric Phenomena)

125. 席貝克(Seebeck),拍爾提(Peltier),及湯姆孫(Thomson)效應

1821年席貝克發現若兩種不同金屬之末端,連接成一閉線路,連接點並保持相異之温度時,則電流繞此路線而行。

1834年拍爾提找出當電流通過不同金屬絲之連接點時,則在連接點放出熱(或吸收熱)。

[每秒鐘放出之熱與電流成正比例並等於 Πi,Π 爲兩種金屬在温度 t 之拍爾提係數(Peltier coefficient)]。

以上兩種效應爲可逆效應。

由是拍爾提之發現證明席貝克之熱電線路在熱連接點吸收熱,在冷連接點放出熱;此係表示線路由熱產生電功率(Electric power)之可逆,如同噶爾諾引擎一樣。

當湯姆孫❶於1851年應用熱力學之定律於熱電線路時,他找出若在連接點之熱效應僅爲拍爾提效應,則不論組成連接點之金屬爲何,其線路中之電動勢(Electromotive force),因二連接點温度差而生之變化,必遵從同一定律。此種結果與已知之事實不一致,湯姆孫之結論爲:

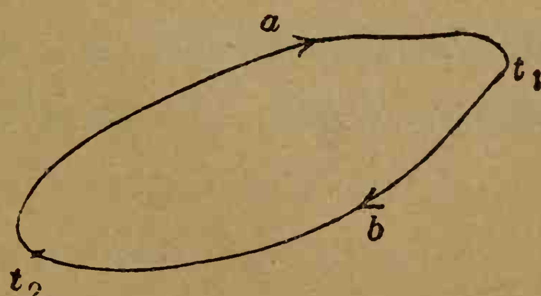
「在一金屬體內,電流產生不同之熱效應,係依照電流由熱端到冷端或由冷端到熱端」。❷

當電流沿一金屬絲通過時,金屬絲之溫度由一點到一點均變更,此種發散熱或吸收熱,謂之湯姆孫「效應」。若 P 及 P' 爲金屬絲之二切面 (Cross-section),其溫度爲 t 及 $t+dt$,同時電流 i 由 P 向 P' 流動,由 P 到 P' 每秒鐘吸收之熱 σidt,此處 σ 爲金屬絲在 P 之湯姆孫係數;某已知金屬之 σ 僅爲 t 之函數,因 σ 若依靠金屬絲之切面或其他此種變數時,則一均勻金屬絲可用熱以保持其電流。

湯姆孫名 σ 爲一金屬之電比熱 (specific heat of electricity),因該量爲升高單位溫度單位電流所吸收之熱量。

因拍爾提與湯姆孫之可逆效應係隨電流而變,通常焦耳不可逆的熱效應係隨電流之平方而變,因熱電線路之電流小,故後者較前小。

126. 熱電線路之理論 (Theory of the thermoelectric circuit)



第五十三圖

a,b 爲兩種不同之金屬絲，t_1，t_2 爲連接點之溫度 $(t_1>t_2)$

設 V 爲電動勢並設小電流 i 通過此線路。由是所作之功爲 Vi，同時相當之熱量來自拍爾提及湯姆孫效應(所有之量均指每秒鐘而言)。

由前者(即指§115之拍爾提效應)得知在熱連接點吸進之熱爲 $\Pi_1 i$，在冷連接點放出之熱爲 $\Pi_2 i$，此處 Π_1 及 Π_2 爲兩種金屬在溫度 t_1，t_2 之拍爾提係數。

由後者(即指§115之湯姆孫效應)得知在 a 吸進之熱爲 $\int_{t_2}^{t_1}\sigma_a i\,dt$，在 b 放出之熱爲 $\int_{t_2}^{t_1}\sigma_b i\,dt$。

由第一定律，

$$V=\Pi_1-\Pi_2+\int_{t_2}^{t_1}(\sigma_a-\sigma_b)\,dt$$

同時由第二定律，對此循環之 $\int\frac{dQ}{t}=0$，所以

$$\frac{\Pi_1}{t_1}-\frac{\Pi_2}{t_2}+\int_{t_2}^{t_1}\frac{\sigma_a-\sigma_b}{t}\,dt=0。$$

若這些方程式應用到熱電偶(Thermoelectric pair)，其連接點之溫度爲 $t,t+dt$，同時若 dV 爲電動勢，則上之方程式成爲

$$\left.\begin{aligned} dV&=d(\Pi)+(\sigma_a-\sigma_b)\,dt。\\ d\left(\frac{\Pi}{t}\right)&+\frac{\sigma_a-\sigma_b}{t}\,dt=0 \end{aligned}\right\}。$$

$$\therefore \quad \left.\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= \frac{d(\Pi)}{dt} + (\sigma_a - \sigma_b) \\ t\frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi}{t}\right) &+ (\sigma_a - \sigma_b) = 0 \end{aligned}\right\}。$$

$$\therefore \quad t\frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi}{t}\right) + \frac{dV}{dt} - \frac{d\Pi}{dt} = 0$$

$$\left[\because \quad t\frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi}{t}\right) = t\cdot\frac{t\frac{d\Pi}{dt} - \Pi}{t^2} = \frac{d\Pi}{dt} - \frac{\Pi}{t}\right],$$

$$\therefore \quad \frac{\Pi}{t} = \frac{dV}{dt},$$

或

$$\Pi = t\frac{dV}{dt}。$$

由

$$t\frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi}{t}\right) + \sigma_a - \sigma_b = 0,$$

$$\therefore \quad \sigma_a - \sigma_b = -t\frac{d^2V}{dt^2}。$$

湯姆孫由理論上推測在一熱電線路內,除拍爾提之效應外,必有一他種可逆熱效應,由其推測而得出下列之公式

$$\Pi = t\frac{dV}{dt};$$

他說:「最重要者爲以直接實驗來試驗此公式,由是而確定此學說之可疑部份」,他並指出做此等實驗時所應遵循之途徑❸。此後該公式已得到充分的證明。

127. 可逆電池(Reversible cell)

弗打電池(Volta cell)之要素爲鋅(Zn)|稀硫酸|銅(Cu),

此種電池之正常作用,鋅與硫酸化合而成硫酸鋅($ZnSO_4$),氫則於銅極(Copper pole)放出;電流由鋅極通過電池而達銅極。若電由外源而通過電池,但電流之方向與此相反時,則銅溶解於硫酸而氫於鋅極放出。

故雖電流之方向轉變,電池原有之狀態不能恢復,此種電池謂為不可逆式(Irreversible type)。

丹聶爾電池(Daniell cell)之要素為鋅|硫酸鋅溶液|硫酸銅溶液|銅。鋅溶解於稀硫酸而成硫酸鋅;銅則由硫酸銅溶液沉澱出來,電流則通過電池由鋅極而達銅極。

當電流通過電池而方向與前相反時(由外源而來的電),已沉澱之銅則再溶解,鋅則沉澱出來,由是恢復電池原有之狀態;此種電池謂為可逆電池。

128. 丹聶爾電池之 E. M. F.(The E. M. F. of a Daniell cell)

1851年,湯姆孫❹用「電池維持其電流所作之功等於由化學變化所生之熱」(卽鋅之溶液與當量銅之沉澱所產生之熱量)之假設,計算丹聶爾電池之 E. M. F.。電流與化學變化之數量關係,可由電解之數據知之,化學變化所生之熱量則由量熱法(Calorimetry)測知之。由此決定之 E. M. F. 為1.086,該數值與實際觀測測得之值甚相近。

此種計算之差誤,與買義耳將用於壓縮氣體之功等於氣體發出之熱而決定之功當量所生之差誤相同,此種

差誤甚難看出;在這兩種情形下,由內能發生熱之可能性均被忽略而未計入。

最有興趣的是回憶湯姆孫(與焦耳)於 1851 年以後不久,做了一組實驗廓清買義耳之差誤;同時他的熱電線路的工作內,他亦推斷出在金屬絲內部熱效應之需要(即湯姆孫效應),這種性質亦即在他的丹磊爾電池理論內所被忽略了的。那時他對於此中的理論必已有充分的認識。然待至三十年後,赫爾姆霍斯❺才決定了一正確的理論,如下。

129. 可逆電池之理論(Theory of a reversible cell)

赫爾姆霍斯公式係利用噶爾諾循環而得者;該公式亦可直接由湯姆孫方程

$$\psi=E+t\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_v$$

推出。(因此方程式爲直線形方程式,故在該方程式任何二狀態之ψ與E之差可以當做ψ, E之値)。設電荷e通過電池,V爲電池之 E. M. F.,電池所作之功爲Ve,亦即等於在定體積時ψ之減少。

$$\therefore\quad Ve=E+t\left[\frac{\partial}{\partial t}(Ve)_v\right],$$

$$Ve=E+te\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_v。$$

所減少之內能E與直接由化學作用而產生之電池最後狀態所減少者相同。所以,若在定溫度通過單位電荷所生化學變化之反應熱爲λ,則$E=\lambda e$,

$$\therefore\quad V=\lambda+t\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_v \text{(赫爾姆霍斯公式)}$$

湯姆孫假定$V=\lambda$,因丹聶爾電池之$\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_v$很小,故彼所找出之結果與已知之 E. M. F. 值相符合。

赫爾姆霍斯公式已由嘉 (Jahn) 氏 ❻ 實驗證明其確實。須知系之體積爲一定值雖純屬假設,但在不因化學變化而發生氣體之電池內,此假設頗近於事實。

若Π爲在電池連接點拍爾提效應之和,因$\Pi=t\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)$ (§126),所以赫爾姆霍斯公式成爲 $V=\lambda+\Pi$。此亦爲嘉氏 ❼ 所證明者。

附 錄

❶ Thomson, Sir W., Coll. Papers, Vol. I, p. 232. et seq. 1854.
❷ Ibid. p. 319.
❸ Coll. Papers. Vol. I, p. 250.
❹ Ibid. p. 479.
❺ Sitzungsber. Berl. Akad. 1882.
❻ Wied Ann. 1886.
❼ Wied Ann. 1888 and 1893.

第十三章　氣體理論及比熱隨溫度所生之變更

(Gas Theory and Variation of Specific Heat with Temperature)

130. 氣體理論之要素(Elements of gas theory)

一種氣體包含許多以不同速度運動之分子。在其行程之大部份上,每一個分子不感受外力之影響,故其運動之路徑爲直線。當兩個分子互相衝撞時,卽二分子相距之近,能感受到分子間相互之作用時,牠們卽離正軌而改變其運動方向。兩分子每次衝突間之直線路徑謂之**分子自由路徑**(free path)。

任何一分子之速度是甚無規律的,但是,若採取統計的方法而不單獨計算,並依其速度而將分子分爲幾羣,由是則可得速度之規律。馬克斯威❶ 證明在速度 u, v, w 及 $u+du,\ v+dv,\ w+dw$ 間之分子數與 $e^{-a(u^2+v^2+w^2)}du\,dv\,dw$ 成比例。

131. 能之平均分配(Equipartition of energy)

馬克斯威❷ 及其他學者依據牛頓之動力理論,證明分子衝擊之最後結果,造成各關係方向(effective coordi-

nates or degree of freedom)間之均能(Equipartition of energy)。

132. 氣體壓力(Gas pressure)

氣體壓力係由於分子在容器壁上之衝擊。

設氣體裝於長方箱內,坐標 x, y, z 垂直於其表面,並假設分子爲理想的彈性點球(elastic point spheres)。

假設箱之一面垂直於 Ox;若 u, v, w 爲一分子之衝擊速度,則衝擊後之速度爲 $-u, +v, +w$, 在容器壁上之衝量(Impulse) $=2mu$, m 爲分子之質量。(分子衝擊垂直於 Ox 之表面時,其衝量爲 mu, 衝擊後在 Ox 方向之速度爲 $-u$, 其衝量爲 $-mu$, 故衝量之改變爲 $2mu$)。

設 n 爲單位體積內,速度在 u,v,w 及 $u+du, v+dv, w+dw$ 間之分子數,因氣體爲靜止,一半分子向此表面運動,一半則離開此表面。由是在時間 dt 內,衝擊面積 dS 之分子數爲 $udtdS\frac{n}{2}$ 所傳送之衝量爲 $udtdS\frac{n}{2}2mu$ 或 mnu^2dtdS。故在面積 dS 上之力爲 mnu^2dS, 或在表面之壓力爲 mnu^2。所有分子之壓力爲

$$\Sigma mnu^2 = m\Sigma nu^2。$$

若$(\overline{u^2})$爲單位體積內 u^2 之平均值,

$$(\overline{u^2}) = \frac{\Sigma nu^2}{\Sigma n}$$

或 $\Sigma nu^2 = N(\overline{u^2})$, N 爲單位體積內之總分子數。

所以,垂直於 Ox 表面之壓力 p 爲 $mN(\overline{u^2})$。由是垂直於

Oy 及 Oz 表面上之壓力 p 爲

$$p=mN(\overline{v^2}),\text{及}\quad p=mN(\overline{w^2})。$$

$$\therefore\quad (\overline{u^2})=(\overline{v^2})=(\overline{w^2}),$$

同時　　$$3p=mN[(\overline{u^2})+(\overline{v^2})+(\overline{w^2})]。$$

若 V 爲分子之速度，$V^2=u^2+v^2+w^2$。

$$\therefore\quad (\overline{V^2})=(\overline{u^2})+(\overline{v^2})+(\overline{w^2})。$$

$$\therefore\quad p=\frac{1}{3}mNC^2。\quad C=\sqrt{(\overline{V^2})}。$$

（金氏氣體動力理論第六章），或壓力爲 $\frac{2}{3}$（單位體積內分子之運動能。

$[p=\frac{1}{3}mNC^2=\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2}mNC^2=\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2}MC^2=\frac{2}{3}E$。此處 M 爲單位體積內分子之質量，E 爲單位體積內分子之運動能]。

若 ρ 爲單位體積之質量，或氣體之密度，$\rho=mN$。

所以　　$$p=\frac{1}{3}\rho C^2,$$

或　　$$pv=\frac{1}{3}C^2,$$

v 爲單位質量之體積。C 爲平均平方速度之平方根；若一個分子以此速度運動，則其運動能等於諸分子之平均運動能。

133. 速度 $C=\sqrt{\frac{3p}{\rho}}$，由此則可計算出某一氣體 C 之值。在 0°C. 及大氣壓下之氧，

$\rho=.001429$ 克/立方厘米，$p=1013600$ 達因/平方厘米.

$$\therefore C=\sqrt{\frac{3\times1013600}{.001429}}=46100 \text{ 厘米/秒。}$$

134. 波義耳定律(Boyle's law)

根據動力論，氣體之熱卽分子之動能，故可假定 C 之價值在某一定溫度下爲常數。

所以　　$pv=$ 在某一定溫度之常數。(波義耳定律).

135. 溫度(temperature)

在動力理論內溫度之規定係以方程式

$$m(\overline{u^2})=m(\overline{v^2})=m(\overline{w^2})=Rt。$$

R 爲一常數。

所以　　$mC^2=3Rt,$

及　　$p=\frac{1}{3}mNC^2=NRt$。(此處 $C=\sqrt{\overline{(v)^2}}$。

若取 R 爲 13.8×10^{-17}，則所規定之溫度爲湯姆孫氏絕對溫度。

又因

$$\frac{1}{2}m(\overline{u^2})=\frac{1}{2}m(\overline{v^2})=\frac{1}{2}m(\overline{w^2})=\frac{1}{2}Rt,$$

故分子每一自由度之平均能爲 $\frac{1}{2}Rt$。當計入分子本身之大小時，則壓力之計算須加以改變。首先提出者爲凡得瓦爾(金氏氣體動力理論第六章)。

136. 原子及分子(Atom and molecules)

原子構造新理論首創者爲湯姆孫(J. J. Thomson)。1897年,他的氣體傳電研究❸決定荷負電質點之存在,即現在所謂之「電子」(Electron),此質點之質量爲氫原子質量1845分之一,其電荷爲4.774×10^{-10}靜電單位(E.S.U.);電子之質量及電荷與所用氣體之種類無關。

由此可見電子爲所有原子之極端組織成分;最初湯姆孫❹❺假定一原子模型,在模型內電子與正電荷平衡而組成一小圓球,後來又決定動力理論,即電子在正電管理下,繞軌道而運動(放射現象之發現,證明原子內部存有大量之動能)。

在氣體管(Gas tube)內與電子同時產生的帶有正電之質點,即現在所謂之「陽射線」(Positive Rays),此質點之質量與所用之氣體原子之質量相同。

湯姆孫❻用偏轉方法(deflexion method)來考察各種物質之陽射線,以此方法,則某一物質之陽射線,不論其速度如何,在照片上均產生拋物線;這些射線之研究已因愛斯通(Aston)❼之實驗方法而大加改進。

羅刺福(Rutherford)及其門人以α質點作工具,以研究原子之性質。由是作成理論工作上常用之羅刺福原子模型。

羅刺福之原子模型,其中心爲帶有正電之原子核,繞此核之週圍則爲一組帶有負電之電子。中和原子(Neutral

atom)內電子之總電荷等於原子核相反符號之電荷。週圍之電子數等於元素之原子序數(此序數指明元素在麥士立(Moseley)所提議之表內之位置,該表內各元素依其原子量次序而排定,氫爲第一,並將週期律及X射線光譜所提示之未發現元素位置留出)。

依此種理論,則在湯姆孫實驗內通過氣體管放電,能將電子由原子分出,餘下的則爲原子核及一些電子(此處電子係指繞原子核之電子),或單獨餘下原子核,此即組成陽射線之微子。

原子序數爲一之氫原子,含有一個電子(電荷爲$-e$)繞着原子核(電荷爲$+e$)而轉動。若電子之質量爲一,則氫原子質量爲1845,所以原子核幾佔有全原子之質量。與其轉動電子分離之原子核爲氫之陽射線之質點。此即所謂之「質子」(Proton)。

較重原子之正核爲質子及電子所組成。例如一元素之原子量爲a,原子序數爲n,則此元素之原子,其原子核必含有a個質子而供原子所需之質量,有n個電子繞核而轉動。欲使原子核之電荷與其週圍之電子相等而符號相反時,原子核必含有$(a-n)$個電子,這幾個電子並不足影響其質量。故原子核爲a個質子與$(a-n)$個電子結合,其總電荷爲$+ne$,同時有n個轉動之電子,其總電荷爲$-ne$。

元素之光譜及其化學性質,則依賴其原子序數,即轉動電子之數。

兩個原子,一個有一個原子核(22個質子,12個電子)及10個轉動電子,另一有一個原子核(20個質子,10個電子)及10個轉動電子,此兩個原子必有相同之光學性質及化學性質。

但前者之原子量為22,後者為20。蘇地(Soddy)名此種原子為同位元素(Isotopes),氖氣(Neon)之原子量為20.2,愛斯通證明此種氣體係原子量為20,22兩同位元素之混合物。

羅剌福之原子觀念,已因波耳⑧(Bohr)依據此種原子模型及量子力學(Quantum Mechanics)對氫光譜計算之奇異精確,沙莫耳福⑨(Sommerfeld)及其他學者解釋光譜線之精細構造(用相對的改正而改正其質量因速度而生之變化,即 $m=\dfrac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$, $\beta=\dfrac{v}{c}$, v 為物質之速度, c 為光速, m_0 為靜止之質量, m 為以速度 v 運動時之質量),以及電,磁場對光譜之效應等而確定。

分子為原子之結合;一個分子的水銀,只有一個原子;一個分子的氧或一氧化碳,則有兩個原子;一個分子的水蒸汽或碳酸氣則含有三個原子,餘此類推。

當一種氣體加熱時,分子內之原子均被激動,並放出長波(與光比較)之熱射線。在很高的溫度時,弧光及電

花光譜,亦放出波長較短之射線,此係由於原子內之電子變化。

137. 氣體之比熱 (The specific heat of a gas)

已知一個分子每一自由向之平均動能爲 $\frac{1}{2}Rt$。

現討論單原子氣體(即一個分子只有一個原子)若溫度在通常之區域內,其高不足以擾亂構造此分子之原子內部構造時,則分子祇有三個自由向,即分子移動之自由向。

$$\therefore \quad E=\frac{3}{2}Rt,$$

如焦耳實驗所示氣體間之內聚力甚小,故其勢能可略而不計,而寫爲 $E=\frac{3}{2}Rt$。

對於一理想氣體,

$$dE=c_v dt,$$

$$\therefore \quad c_v=\frac{3R}{2}。$$

但 $c_p-c_v=R$, $\therefore \quad c_p=\frac{5R}{2}$.

$$\therefore \quad \gamma=\frac{c_p}{c_v}=\frac{5}{3}=1.66。$$

該值與已找出的單原子氣體之 γ 相符合,如氦氣及水銀氣等。

現討論雙原子氣體.兩個原子組成一個分子,並與連

接二原子核之線對稱。若認定分子爲剛體,則此二原子核無相對之振動,故僅有五個自由向,卽三個移動自由向二個轉動自由向,蓋繞對稱軸之轉動,不能因分子間之衝撞而發生,所以每個分子之能 E 爲 $\frac{5}{2}Rt$。

由是　$c_v=\frac{5}{2}R,\quad c_p=\frac{7R}{2},\quad \gamma=\frac{7}{5}=1.4$。

對於多數之雙原子氣體,如氧,氫,一氧化碳等,上面所找出之 γ 值,僅能於適當之溫度內符合。當氣體強烈加熱時,其比熱升高,由是 γ 之值降低。此係因原子核及其電子之振動,而又因此振動而產生熱輻射及光輻射,熱輻射在此爲一重要因子。

最後討論含有三個原子的分子,如水蒸氣,碳酸氣。三個原子組成一個分子,若認定分子爲剛體,則有六個自由向,卽三個移動自由向二個轉動自由向及一個分子位置自由向,由是 $E=6\times\frac{1}{2}Rt=3\,Rt$, 而

$$c_v=3\,R,\quad c_p=4\,R,\quad \gamma=\frac{4}{3}=1.33。$$

水蒸氣及碳酸氣 γ 之值仍較上面所找出者小;更複雜之分子(若認定分子爲剛體,其自由度不能較六個自由向多),γ 之值更小。此種減小之原因,係由於分子內部之振動能(以前均略去內部振動能)與移動能及轉動能比較上已能發生實際上之效應。

138. 牛頓力學不能滿足

若根據牛頓力學而來之能等分配定理,能應用於有六個自由向及n個振動自由向之分子時,則

$$E=6\left(\frac{1}{2}Rt\right)+nRt=(n+3)Rt。$$

$$\therefore\quad \gamma=\frac{n+4}{n+3},$$

並為常數。

但溫度升高時,γ之值降低而不為常數,故單獨用等分配定理不能滿足。再者光譜含有數千根線,就是表明n為數千之譜,由是依此定理$\gamma\to1$,但實際上並不如是。

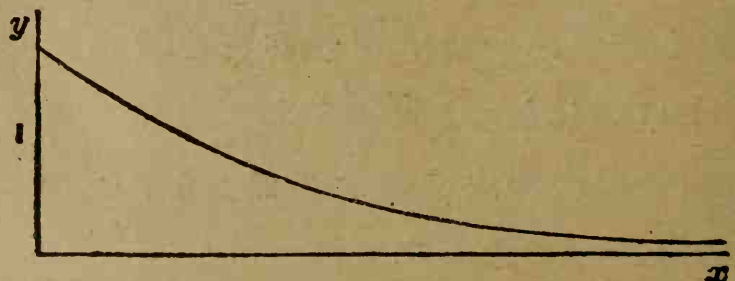
蒲郎克公式。

蒲郎克⑩由牛頓系的力學以外觀念,找出振動頻率為ν之分子的平均能(動能及位能)公式

$$Rt\frac{x}{e^x-1},\text{ 此處 } x=\frac{h\nu}{Rt}。$$

他的理論卽現今所謂之量子論,其基本原理為「頻率ν之能僅能以能量子ϵ之倍數放出,此處$\epsilon=h\nu$,h為普通常數。」蒲郎克常數h為6.55×10^{-27};頻率ν為每秒之振動數。

$$y=\frac{x}{e^x-1}\text{ 之圖形為}$$



第五十四圖

所以小值 x 在蒲郎克公式內得出大值，卽低頻率振動對分子平均能之作用最爲重要。故當氣體強烈加熱時，光譜紅外線部份之熱振動較可見之高頻率部份爲重要。前者係與組成此分子之原子核相關，後者則係與繞核之電子相關。

139. 應用於一氧化碳(CO)

在雙原子分子之情形，如一氧化碳，我們可以希望在紅外線內有一光帶相當於碳原子核與氧原子核相對振動之週期。此種光帶之波長已知爲 .00047 cm。

因　波長×頻率＝波進行之速度，故 $.00047\ \nu=3\times10^{10}$，$3\times10^{10}$ 爲光(及任何輻射)之速度。

$$\therefore\ 每秒之振動\ \nu=\frac{3}{47}\times10^{15},$$

$$\therefore\ x=\frac{h\nu}{Rt}=\frac{6.55\times10^{-27}\times3\times10^{15}}{47\times13.8\times10^{-17}\times t}=\frac{3029}{t}。$$

在 0°C.，　$$x=\frac{3029}{273.1}=11.09。$$

在 2000°C.，此爲氣體混合物爆裂溫度，

$$x=\frac{3029}{2273.1}=1.33。$$

一個分子所帶之能爲

$$E=\frac{5}{2}\ Rt+Rt\ \frac{x}{e^x-1},$$

第一項由於分子整個之運動，第二項由於原子核彼此相對之振動。

將 $x=\frac{h\nu}{Rt}$ 代入，

$$\therefore \quad E=\frac{5}{2}Rt+\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{Rt}}-1},$$

$$\therefore \quad \frac{dE}{dt}=\frac{5}{2}R+\frac{h\nu}{(e^x-1)^2}\frac{h\nu}{Rt^2}e^x$$

$$=\left[\frac{5}{2}+\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}\right]R,$$

$$\therefore \quad \frac{c_v}{R}=\frac{5}{2}+\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}。⑪$$

當 $x=11.09$,

$\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$ 約為 $\frac{x^2}{e^x}$ 或 $\frac{(11.09)^2}{e^{11.09}}$，其小可以不計，

同時當 $x=1.33$,

$\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$ 之值為 .87。

$\therefore \quad \frac{c_v}{R}$ 由在0°C.之2.5升至在2000°C.之3.37。

$\therefore \quad \frac{c_p}{R}$ 由在0°C.之3.5升至在2000°C.之4.37。

$\therefore \quad \gamma$ 在此界限內從 $\frac{7}{5}$ 降到 $\frac{4.37}{3.37}$。

卽當溫度由0°C.到2000°C.，γ 由1.4降至1.3。

故蒲郎克量子論計及氣體比熱隨溫度而升高，然牛頓理論則以比熱為常數。

140. 碳酸氣(CO_2)

此三原子氣體可有三個振動自由向，兩個屬於兩個氧原子核，一個屬於一個碳原子核。在紅線內有三個光帶，

其波長為 2.7×10^{-4} cm., 4.3×10^{-4} cm., 14.7×10^{-4} cm.。

甚至在 0°C., 此 14.7×10^{-4} cm. 波長在蒲郎克公式內亦發生可覺之影響,並使 γ 由 1.33 降至 1.30。

在溫度很高時,則每一頻率之 $Rt\frac{x}{e^x-1}$ 近於 Rt (若 t 很大, $x\to0$), 故必須有近於 $3Rt$ 之一項加於無振動的整個分子動能 $3Rt$ 內,或總能為 $6Rt$。所以在高溫度時, c_v 近於 $6Rt$, c_p 則為 $7Rt$, 故 γ 以降至 $\frac{7}{6}$ 或 1.17 為極限,此種氣體之正常值為 1.33。

輻射能已由賀蒲克生[12] (Hopkinson) 於氣體爆裂內實際測得。

141. 鹵素蒸氣(Halogen vapours)

重原子氯,溴及碘,其分子均為兩個原子所組成,其振動甚慢,雖在普通溫度,其振動對比熱亦發生影響,故其比熱異常的高。

當氫替代碘分子內一個原子時,則產生碘酸氣 (hydriodic acid),此新生成之分子,仍為雙原子,但較碘分子輕,故其振動甚速,所以振動對於能之影響小,由是比熱有一正常數值。

142. 應用於氣體引擎理論 (Application to gas-engine theory)

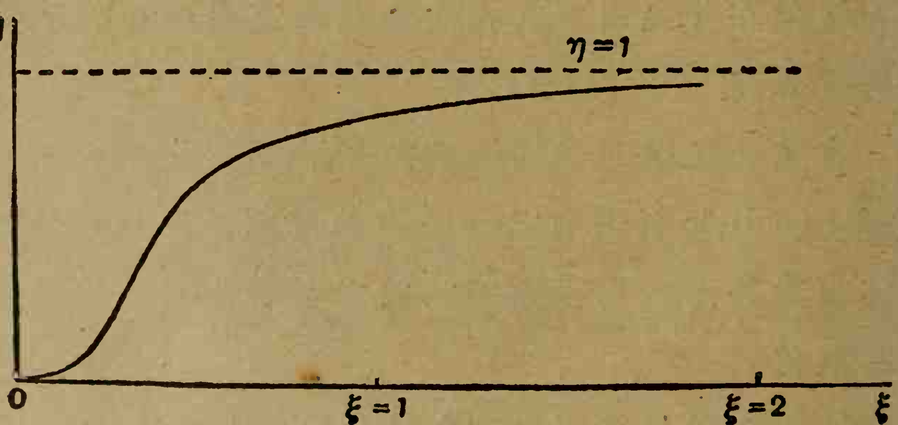
比熱隨溫度而升高之旨趣,在氣體引擎理論內甚為

重要,因比熱若保持爲常數,則由爆炸一已知氣體混合物所升高之温度,必較實際所升高之温度爲大。

已證明 c_v 或 c_p 因在高温度之分子振動頻率 ν 而升高之值爲 $\frac{Rx^2e^x}{(e^x-1)^2}$, 此處 $x=\frac{h\nu}{Rt}$。

現取一氧化碳爲例。已知 $x=\frac{3029}{t}$。若 $R\eta$ 表升高之比熱, $\eta=\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$; 以 $x=\frac{1}{\xi}$, 則 $\eta=\frac{\frac{1}{\xi^2}e^{\frac{1}{\xi}}}{(e^{\frac{1}{\xi}}-1)^2}$, 此處 $\xi=\frac{t}{3029}$。

以 ξ-η 方程式而得之曲線,係表示比熱之升高與温度之關係曲線;ξ 等於温度與 3029 之比,η 等於比熱之升高與 R 之比。此曲線之形式如下。



第五十五圖

温度之區域由 0°C. 到 2000°C., ξ 之區域則由 $\frac{273.1}{3029}$

到 $\frac{2273.1}{3029}$ 或 .09 到 .75。圖所示在此區域內之曲線近於拋物線。

143. 實用之比熱變更公式 (Practical formulae for the variation of the specific heat)

因上述曲線在通常溫度區域內,甚近一拋物線,故實用之公式可用 $c_v=a+bt+ct^2$(拋物曲線)。由是 $c_p=a'+bt+ct^2$,此處

$$a'-a=R$$

c_v, c_p 發生變更時之高溫度絕熱曲線已知爲

$$c_v dt+pdv=0,$$

$$(a+bt+ct^2)\frac{dt}{t}+R\frac{dv}{v}=0,$$

或 $$a\log t+bt+\frac{ct^2}{2}+R\log v=\text{常數。}$$

由是可作 v-t 曲線。

用 $pv=Rt$ 代入,可得出 p-v 曲線。

144. 固體在低溫度之比熱。(Specific heat of solid at low temperature)

度隆及普替曾指明多數之固體元素,在通常溫度,其比熱與原子量之乘積約爲一常數。此乘積謂之「原子熱」(atomic heat),其值約爲 6.2。

若 m 爲原子之質量,n 爲每克質量內之原子數目,則 mn

=3, 若 s 為原子自由向之數目, 則每一自由向之平均動能為 $\frac{1}{2}R\theta$; 在振動時, 平均能為一半動能一半位能, 每一自由向之總能為 $R\theta$.

所以每克質量之總能 $E=nsR\theta$ 爾格.

$$c_v=\frac{dE}{d\theta}=nsR.$$

設 a 為元素之原子量, 假定氧之原子量為16.

若 m_0 為氧原子之質量,

$$\frac{a}{16}=\frac{m}{m_0}, \quad \therefore \quad n=\frac{1}{m}=\frac{16}{am_0}.$$

$$\therefore \quad c_v=\frac{16sR}{am_0}.$$

現 $R=13.8\times10^{-17}$, 同時 $m_0\times$(每立方厘米內氧之原子數目)=一立方厘米氧之質量=.001429克。

$$\therefore \quad m_0(2\times2.7\times10^{19})=.001429,$$

[亞佛加德羅數目 2.7×10^{19} 分子每立方厘米, 以2乘之係因氧分子含有兩個原子]。

$$\therefore \quad \frac{R}{m_0}=\frac{13.8\times10^{-17}\times5.4\times10^{19}}{.001429}=521\times10^4.$$

$$\therefore \quad ac_v=16\times521\times10^4\times s \text{ 功單位},$$

$$=\frac{16\times521\times10^4\times s}{41.8\times10^6} \text{ 熱單位}.$$

或原子熱 $A=(1.994)s$。

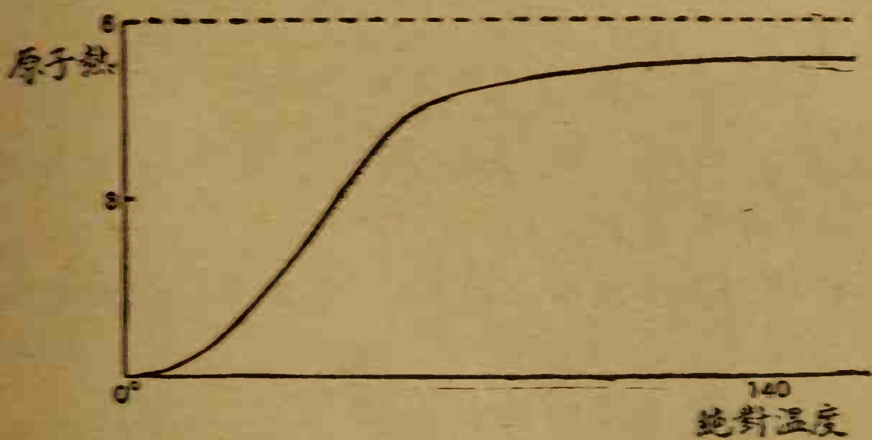
若 $s=3$, 則 $A=5.9$, 此近於觀測所得之值. 根據能之均

分（牛頓理論）而來之本理論,其原子熱爲 (1.994) ε, ε 爲一常數,故比熱不因溫度而有可能之變更.

每克之能爲 $3nRt$, 同時 $c_v=3nR$, 此處 n 爲每克之分子數目.

145. 在低溫度時原子熱之降低 (Fall of atomic heat at low temperature)

1911 年,涅恩斯特⑩於寬廣之區域內,測定在定壓力下之許多比熱,並將這些比熱改正爲定體積之比熱(§75). 已找出原子熱在普通溫度爲常數並近於 6,但在很低的溫度,則有一很明顯的減小,所得之曲線形式如下.



第三十六圖

以小值代蒲郎克公式中之 x, 則蒲郎克公式與牛頓的公式相符合;當 x 之值不小時,則量子論與牛頓理論間發生差誤.

因 $x=\frac{h\nu}{Rt}$, 若 ν 之值甚大或 t 之值甚小,即高頻率或低

溫度,我們可以希望二理論間發生差誤。故在低溫度之軌外現象,其解釋須於量子論求之。

146. 德拜之理論(Debye's theory)

德拜[15]於1912年發表一關於原子熱變更之理論,由該理論得出之曲線,甚與涅恩斯特觀測所得者相符合。固體之原子並無獨立之自由振動;每一個原子之振動皆受其他原子之影響。假定可能頻率之值有一最高極限ν_m,德拜證明在頻率ν與$\nu+d\nu$間,每一種頻率之振動數爲

$$\frac{9n\nu^2 d\nu}{\nu_m^3},$$此處n爲每克物質之原子數目。

若指定牛頓理論之能Rt爲每一振動之能,則每克之能必爲

$$\int_0^{\nu_m}\frac{9n\nu^2 d\nu}{\nu_m^3}Rt=3nRt。$$

此即以前所得之值。

若指定量子理論之能$Rt\frac{x}{e^x-1}$爲每一振動之能,此處$x=\frac{h\nu}{Rt}$,則每克之能爲$E=9n\int_0^{\nu_m}\frac{\nu^2 d\nu}{\nu_m^3}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{Rt}}-1}$。

$$\therefore\quad c_v=\frac{dE}{dt}=\int_0^{\nu_m}\frac{9nh^2\nu^4 e^{\frac{h\nu}{Rt}}d\nu}{Rt^2\nu_m^3\left(e^{\frac{h\nu}{Rt}}-1\right)^2}.$$

以$x=\frac{h\nu}{Rt}$,及$x_m=\frac{h\nu_m}{Rt}$代入上式,

$$c_v=\frac{9nR}{x_m{}^3}\int_0^{x_m}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2}.$$

在普通溫度下,x_m 之值很小,故

$$\int_0^{x_m}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2}\to\int_0^{x_m}\frac{x^4dx}{x^2}\to\frac{x_m{}^3}{3},$$

(此處之 e^x 展開爲 $1+x^2+\frac{x^2}{\lfloor 2}+\frac{x^3}{\lfloor 3}+\cdots\cdots$)。

故 $c_v\to 3nR$, 此係由牛頓理論得出之值。

以 c_{v0} 表示 $3nR\left(\text{即 }\frac{9nR}{x_m{}^3}\cdot\frac{x_m{}^3}{3}\right)$,則

$$\frac{c_v}{c_{v0}}=\frac{3}{x_m{}^3}\int_0^{x_m}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2},$$

此爲 x_m 之有限函數;設此函數爲 $f(x_m)$。

該比亦爲 $\frac{A}{A_0}$, 即原子熱 A 與在普通溫度所觀測之定值 A_0 之比。

由是 $$\frac{A}{A_0}=f(x_m)=f\left(\frac{h\nu_m}{Rt}\right)=F\left(\frac{\nu_m}{t}\right),$$

所有元素之函數 F 均相同。由上之積分所得之曲線 F, 其形式與涅恩斯特實驗曲線相同。並且可調整 ν_m 之值使其與涅恩斯特實驗曲線相洽合;各不同物質所需之 ν_m 值,經找出甚與由各物質之彈性常數所算出之值相符合。

147. 接近絕對零點之原子熱 (Atomic heat near the

absolute zero)

若温度接近絕對零點，x_m 甚大，同時

$$\int_0^{x_m}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2}\to\int_0^{\infty}\frac{x^4e^xdx}{(e^x-1)^2},$$

或 $$\int_0^{\infty}x^4(e^{-x}+2e^{-2x}+3e^{-3x}+\cdots\cdots)dx.$$

因 $$\int_0^{\infty}x^4e^{-cx}\,dx=\frac{24}{c^5},$$

此積分 $$\int_0^{\infty}x^4(e^{-x}+2e^{-2x}+3e^{-3x}+\cdots\cdots)dx\to24\left(\frac{1}{1^5}+\frac{2}{2^5}\right.$$

$$\left.+\frac{3}{3^5}+\cdots\cdots\right)=24\left(\frac{1}{1^4}+\frac{1}{2^4}+\frac{1}{3^4}+\cdots\cdots\right)=\frac{4\pi^4}{15}=25.97。$$

$$\therefore\quad\frac{A}{A_0}\to\frac{3}{x_m{}^3}\times25.97\to\frac{77.9}{x_m{}^3},$$

即 $$77.9\left(\frac{Rt}{h\nu_m}\right)^3\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\ (1)。$$

當一已知物質，接近絕對零點時，A 隨 t^3 而變。此與昂師 (Kamerlingh Onnes) 及克松 (Keeson) (1915)[16] 在絕對温度 15° 之觀測相符合；由彼等之結果用方式(1)而找出 ν_m 之值，甚與由彈性常數所算出之值相符合。

附　　錄

❶ Collected Works, Vol. I, p. 37[illegible], and Jeans' Dynamical Theory of Gases, Chap. II.

❷ Collected Works, Vol. II, p. 713, and Jeans', Chap. V.

❸ Conduction of Electricity Through Gases, 1903.

❹ Electricity and Matter (Silliman Lectures, 1903).

❺ The Corpuscular Theory of Matter (Royal Institution Lectures, 1906).

❻ Rays of Positive Electricity, 1913.

❼ Isotopes, F. W. Aston, 1923.

❽ Phil. Mag. Vol. XXVI, 1913 and Report on Radiation and the Quantum Theory, J. H. Jeans, p. 35.

❾ A. Sommerfeld, Atomic Structure and Spectral Lines (English translation), 1923.

❿ La Théorie du Rayonnement et les Quanta, a Report to the Solvay Congress at Brussels, 1911, p. 104. This is referred to later as R. et Q.

⓫ Planck, R. et Q. p. 112.

⓬ Proc. Roy. Soc., 1910.

⓭ R. et Q. p. 63.

⓮ Zeits. für Elektrochem, 1911.

⓯ Ann. der Physik, 1912.

⓰ Commun. Phys. Lab. of Leiden, 147a.

第十四章 輻射(Radiation)

148. 輻射(Radiation)

電磁波之波長範圍頗廣;如電波,紅外線,光,紫外線,X射線及γ射線等;其波長由幾百米之電波降至波長爲10^{-10}厘米級之γ射線。此均包含於輻射名詞內。

一列此種波卽有一定量之能,相當於某一已知波長,所以波每秒以3×10^{10}厘米之速度進行時,則「能流」(Stream of energy)由輻射體跑出,並亦以此種速度進行。

若物體保持一已知溫度,並均勻的放出輻射而其構造不變時,此輻射謂之「純粹溫度輻射」(Pure temperature radiation)。煤烟幾爲一種能放出或吸收溫度輻射所有波長之物質,凡能放出所有波長之理想物體,謂之「黑體」(Black body)。

若一黑體加熱,則發所有不同波長之輻射,但首先僅波長較長的紅外線波(輻射熱),有充足的強度而被溫度計或輻射熱計所感覺。當溫度升高時,所有波長之能力強度均增加,到525°C.時,波長較短之光波其強度足以察覺(卽爲可感覺之光)。光波在首先爲較長之紅波,故物體爲「紅熱」(Red hot),由是以後,較短之他種光波,亦漸漸達到可以感覺的強度,待近1200°C.左右時,物體放出所有

可以感覺之光波,此卽所謂之「白熱」(white hot);溫度再高時,紫外線逐漸呈露,待至2325°C.,則得着完足之溫度輻射〔魯麥(Lummer),浦銳錫(Pringsheim)〕。❶

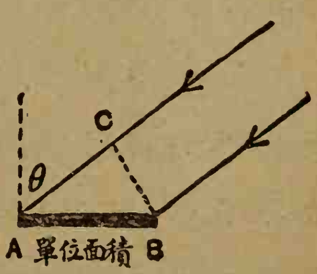
149. 輻射壓力(pressure of radiation)

馬克斯威❷於1873年由電磁理論(electromagnetic theory),推測輻射垂直射入於一表面時,其所產生之壓力,等於單位體積之輻射能。輻射壓力之理論,已爲拉爾莫❸(Larmor)之研究而推廣,若輻射垂直射入於速度爲 u 之表面上,當此表面運動之方向與輻射之方向相同時,拉氏找出輻射壓力爲。

$\frac{c^2-u^2}{c^2+u^2}$ 倍於馬克斯威的對於靜止表面之數值。

c 爲光之速度。當 u/c 很小時,該值與馬克斯威的數值相符合。

150. 若輻射斜着射入,與法線(Normal)所成之角度爲 θ,在 BC 表面之壓力等於 E, E 爲單位體積之能力;或力 $=E(BC)=E\cos\theta$ (因 $BC=AB\cos\theta$, AB 爲單位面積,故 $BC=\cos\theta$),同時分解爲 BD 及 CD,則在 AB 表面之力爲 $E\cos^2\theta$,所產生之壓力爲 $\frac{E\cos^2\theta}{面積(AB)}=E\cos^2\theta$。



第五十七圖

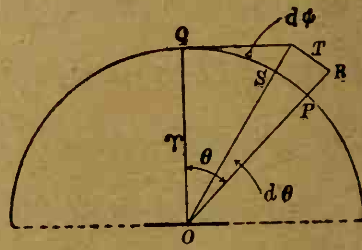
151. 現討論落於單位面積 O 上之輻射,在所有之方向

均相等,圖所示者僅其一邊。

壓力爲由 O 至所示之半圓,取所有方向 $E\cos^2\theta$ 之平均值。

若 $d\omega$ 爲一小錐體之立體角 (Solid angle),此小錐體之軸爲 OP,

故平均值爲



第五十八圖

$$\frac{\iint E\cos^2\theta d\omega}{\iint d\omega}=\frac{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} E\cos^2\theta\sin\theta\, d\theta d\phi}{2\pi}$$

$$=E\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta=\frac{1}{3}E。$$

(因 $d\omega=\dfrac{\text{面積}(RTPS)}{r^2}=\dfrac{SP\cdot ST}{r^2}=\dfrac{rd\theta\cdot r\sin\theta d\phi}{r^2}$

$=\sin\theta d\theta d\phi$)

152. 輻射與温度之關係 (Radiation and temperature)

斯式蕃定律 (Stefan's law) 度隆及普替 ❶ 於 1817 年,在各種不同之温度下,觀測水所圍繞之銅球內温度計之冷却率 (Rate of Cooling),由冷却曲線,推出每秒鐘所放出之輻射能 (E) 與温度計所示温度 (t) 之關係定律。此關係定律爲

$$E=a(1.0077)^t+b。$$

1879 年斯式蕃 ❺ 又提出一完全不同的新公式,其 E

與 t^4 成比例。彼之所以得此公式,係由於湯達(Tyndall)之實驗結果。湯氏找出在 1200°C. 時,鉑之輻射為 525°C.,鉑之輻射之 11.7 倍。

現 $\left(\frac{1200+273}{525+273}\right)^4$ 為 11.6,所以在此種情形,輻射隨絕對溫度之四次方而變。他曾考驗過度隆及普替之工作,並找出若將周圍介質導熱改正加入,則他們的結果符合於斯忒蕃的公式過於他們自己的公式。

1875 年巴爾托里(Bartoli)應用熱力學諸原理於輻射;但於1884年波爾茲曼⑥認定在一容器內充足的輻射,其所作用於周界之壓力,與工作質在引擎內相似,使其經過噶爾諾循環並應用馬克斯威之輻射壓力公式,而推出斯忒蕃定律。

153. 波爾茲曼所推演之斯忒蕃定律 (Boltzmann's deduction of Stefan's law)

用一裝有活塞之圓筒,圓筒之邊及活塞為不能透過輻射之理想反射器(Reflector),並設圓筒之末端為一理想吸收器(Absorbent)。設兩個輻射源之溫度為 t_1, t_2 $(t_1 > t_2)$,並設有一片不透輻射之平板。

將活塞推入至圓筒之末端,並假設其溫度為 t_1。

(i) 使圓筒之末端與較熱之輻射源 (t_1) 接觸並任活塞上升;輻射鑽入圓筒內同時輻射壓力做工作。

(ii) 將一片不透輻射之平板放於圓筒之末端, 現在

則無輻射逃出;假定活塞繼續上升,所以爲絕熱膨脹,同時其溫度降低至 t_2。

(iii) 移去不透輻射之平板,並將圓筒之末端使與較冷之輻射源(t_2)接觸,同時將活塞推回而趕出輻射。

(iv) 將圓筒之末端使與較熱之輻射源接觸。不需可覺量之輻射能使溫度升高至(t_1),此時循環完成。

設 E 爲在溫度 t 及輻射壓力 p 時每單位體積之輻射能。

設 v_1, v_2, 爲在絕熱過程 (ii) 開始及終了時之空間體積。(我們假定充足之輻射,不受絕熱變化之影響)。

在過程 (i) 增加之內能爲 E_1v_1,膨脹時所作之功爲 p_1v_1,所以由溫度爲 t_1 之輻射源吸進之熱爲 $(E_1+p_1)v_1$。在過程(ii),於溫度 t_2 放出之熱爲 $(E_2+p_2)v_2$。

用噶爾諾循環之理論,

$$\left(\frac{E_1+p_1}{t_1}\right)v_1=\left(\frac{E_2+p_2}{t_2}\right)v_2$$

在絕熱過程 (ii),增加之能 + 所作之功 = 吸進之熱 = 0。

$$\therefore \quad E_2v_2-E_1v_1+\int_{v_1}^{v_2}pdv=0。$$

極小之變更時,以 $v_1=v, v_2=v+dv$,上之方程式成爲

$$\left.\begin{aligned} d\left[(E+p)\frac{v}{t}\right]&=0\\ d(Ev)+pdv&=0\end{aligned}\right\}$$

所以

$$\left.\begin{array}{r}\{(dE+dp)v+(E+p)dv\}t-(E+p)vdt=0. \\ Edv+vdE+pdv=0.\end{array}\right\}$$

$$\therefore \qquad dp\cdot t=(E+p)dt.$$

由馬克斯威理論(§151), $p=\frac{E}{3}$;

$$\therefore \qquad \frac{dE}{E}=\frac{4\,dt}{t}.$$

$$\therefore \qquad E=Ct^4, C\text{ 爲一常數。}$$

此卽斯忒蕃之實驗定律。

154. 以湯姆孫方程式而演出之斯忒蕃定律 (Deduction by Thomson's equation)

湯姆孫方程式爲

$$\psi=\epsilon+t\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_v,$$

ϵ 爲總內能。設輻射體積於定温度由 v 增至 $v+dv$。

增加之 ψ 等於所作之功 $=-pdv$。當 t 爲常數時, E 亦爲常數,故增加之 ϵ 爲 Edv。

所以用湯姆孫方程式

$$-pdv=Edv-t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dv.$$

$$\therefore \quad -p=E-t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v.$$

$$p=\frac{E}{3},$$

$$\therefore \quad 4E = t\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)_v。$$

∴ 體積一定時,則 $4\frac{dt}{t}=\frac{dE}{E}$, ∴ $E=Ct^4$。

155. 斯忒蕃定律之實驗的證明 (Experimental verification of Stefan's law)

設帶有一小孔之空心金容器,外來之任何輻射鑽入此孔,一部份被牆壁所吸收,一部份被反射。被反射之輻射由小孔鑽出之機會實在甚小,就是有一小部份,亦必經過很多之反射,由是其強度必甚小。故可以說空心物體上之小孔,爲一理想之熱吸收器,此亦卽實驗上可能作到之理想「黑」體。

若在空心金屬容器上鑽一小孔,將該器加熱,使其溫度升高至某一溫度,則由小孔放出之輻射,必爲在該溫度「理想」黑體之輻射。

魯麥及浦鋭錫 ❼ 以測輻射熱計，量得在 100° C. 及 1300° C. 間,由空心殼上小孔放出之輻射或黑體之輻射與斯忒蕃定律胳合。

156. 黑體之光譜(The spectrum of a black body)

利用瑩石(Fluorspar)及稜鏡(Prism),「黑體」之輻射可以分散爲光譜。若相當於 λ 及 $\lambda+d\lambda$ 波長間之「光譜能」以測輻射計量之並等於 $E_\lambda \cdot d\lambda$, 此處 $d\lambda$ 爲很小之有限波長區域,由是 E_λ 可以用作光譜所有波長之縱軸, λ 用作

橫軸。至此由實驗而得知不同波長間之能力分配。於任何已知溫度,必有一波長(λ_m),在此波長之E_λ為最大。文氏於1893年由理論上之探討,證明在不同溫度之λ_m與$\frac{1}{t}$成比例,同時$(E_\lambda)_m$與t^5成比例(§158)。

157. 溫度變化時對於黑體光譜之效應(The effect of change of temperature on the spectrum of a black body)

(a) 絕熱變化時對於充足輻射之效應(Effect of adia-batic change on full radiation)

設充足輻射之容器周圍為理想反射邊界,並設其體積由v增至$v+dv$。

因為絕熱過程,故所作之功等於所減少之內能。所以

$$pdv=-d(Ev)$$

現

$$p=\frac{E}{3}。$$

$$\therefore\quad Edv+3d(Ev)=0。$$

$$\therefore\quad 4\,Edv+3\,vdE=0。\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

$$\therefore\quad v^4E^3=\text{常數。}$$

由斯式藩定律,$E\propto t^4$,將該值代入(1)式得

$$tdv+3\,vdt=0,$$

$$\therefore\quad vt^3=\text{常數。}$$

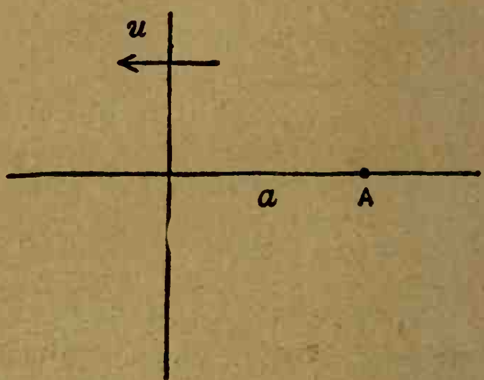
若容器為球形,其半徑為r,(因v隨r^3而變),故當絕熱變化時,Er^4為常數,rt亦為常數。

(β)都卜勒效應(Doppler effect)

此卽容器周界之運動對於波長之效應,與在音波理論內最著名之都卜勒效應相似。

假定波長爲 λ 速度爲 c 之波一列,由速度爲 u 方向與波相同之表面垂直回射,並假定 $\frac{u}{c}$ 之值甚小。

假定時間 $t=0$ 振動在 A;設反射平面與 A 之距離爲 a。當平面與 A 之距離成爲 a_1 時,振動於時間 $t=t_1$ 達到平面;由平面反射並於時間 t' 達到 A 處。由是



第五十九圖

$$\left.\begin{aligned} a_1-a&=vt_1 \\ a_1&=ct_1 \\ 2a_1&=ct' \end{aligned}\right\}$$

$$\therefore\quad a_1-a=\frac{va_1}{c}。$$

$$a_1=\frac{ac}{c-v}。$$

$$\therefore\quad t'=\frac{2a}{c-v}。$$

故振動於時間 $t=0$ 離開 A,而於時間 $t'=\frac{2a}{c-v}$ 返回到 A。

設振動在A處爲週期的(如一波形),其週期爲 τ。由是在時間 $t=\tau$,又一同樣之新振動由 A 開始,距離 a 現則成

爲 $a+v\tau$。所以該振動於時間 $\frac{2(a+v\tau)}{c-v}$ 返回並於時間 $\frac{2(a+v\tau)}{c-v}+\tau$ 達到 A。

回到 A 之兩個時間的差數卽爲返回波之週期.

$$\therefore \quad \tau'=\frac{2(a+v\tau)}{c-v}+\tau-\frac{2a}{c-v},$$

或

$$\tau'=\frac{c+v}{c-v}\tau。$$

$$\therefore \quad \tau'=\left(1+\frac{2v}{c}\right)\tau\,(約).$$

或使

$$\tau'=\tau+d\tau, d\tau=\frac{2v}{c}\tau。$$

無論任何波, $c\tau=\lambda$,同時 c 對於所有之波長均爲常數,所以

$$cd\tau=d\lambda, 以\ c\tau=\lambda\ 除之,$$

得

$$\frac{d\tau}{\tau}=\frac{d\lambda}{\lambda}。$$

由是

$$d\lambda=\frac{2v}{c}\lambda。$$

若射入線與反射表面法線所成之角度爲 θ,則 v 之有效部份爲 $v\cos\theta$,同時

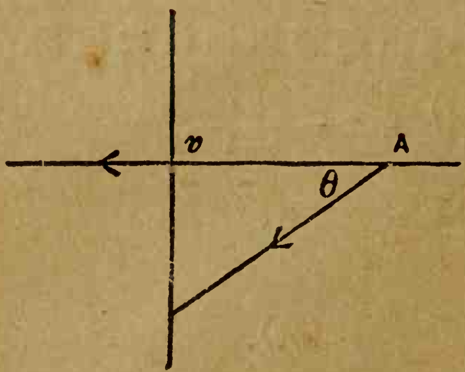
$$d\lambda=\frac{2v\cos\theta}{c}\lambda。$$

現假定包含充足輻射之容器爲一球形,並假定其半徑 r 爲可變更的。

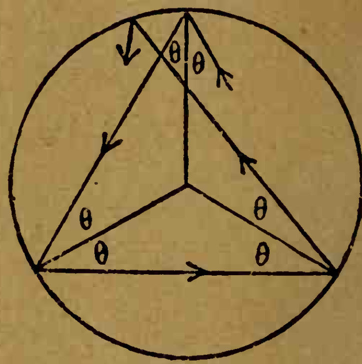
若 θ 爲波長 λ 輻射之射入角,相連反射間之路徑距

離為$2r\cos\theta$。所以每秒反射之次數為

$$\frac{c}{2r\cos\theta}\circ$$



第六十圖



第六十一圖

在每一個反射 $d\lambda = \frac{2v\cos\theta}{c}\lambda$。

所以每秒所增加之λ為 $\left(\frac{2v\cos\theta}{c}\lambda\right)\left(\frac{c}{2r\cos\theta}\right) = \frac{v\lambda}{r}$

$$\therefore \quad \frac{\dot{\lambda}}{\lambda} = \frac{v}{r} = \frac{\dot{r}}{r}\circ$$

所以當半徑變更時$\frac{\lambda}{r}$為常數。

(γ)文氏公式，$E_\lambda = t^5 f(\lambda t)$。

現就充足輻射之球形容器討論之。應用§156之符號及(a),(β)所證明之結果,當r變成r',λ變成λ'及t變成t'時,卽得

$$\left.\begin{aligned} E_\lambda \cdot d\lambda \cdot r^4 &= E_{\lambda'} \cdot d\lambda' \cdot r'^4 \\ rt &= r't' \\ \frac{\lambda'}{r'} &= \frac{\lambda}{r} \end{aligned}\right\}$$

如波長爲 $\lambda+d\lambda$, 則 $\frac{\lambda+d\lambda}{r}=\frac{\lambda'+d\lambda'}{r'}$.

$$\therefore \quad \frac{d\lambda}{r}=\frac{d\lambda'}{r'}。$$

由是 $$E_\lambda r^5=E_{\lambda'} r'^5。$$

$$\left.\begin{aligned} \therefore \quad & \frac{E_\lambda}{t^5}=\frac{E_{\lambda'}}{t'^5} \\ 及 \quad & \lambda t=\lambda' t' \end{aligned}\right\}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

現在二曲線,第一個爲

$$y=\frac{E_\lambda}{t^5}, \quad x=\lambda t。$$

第二個爲 $$y=\frac{E_{\lambda'}}{t'^5}, \quad x=\lambda' t'。$$

由方程式(1),在 t 及 t' 之任何值,二曲線均相等。設曲線爲 $y=f(x)$。

由是對於所有之溫度 $\frac{E_\lambda}{t^5}=f(\lambda t)$, 或

$$E_\lambda=t^5 f(\lambda t).$$

此卽 E_λ 形式之文氏公式。

此公式亦可書作

$$E_\lambda=\frac{(\lambda t)^5 f(\lambda t)}{\lambda^5}.$$

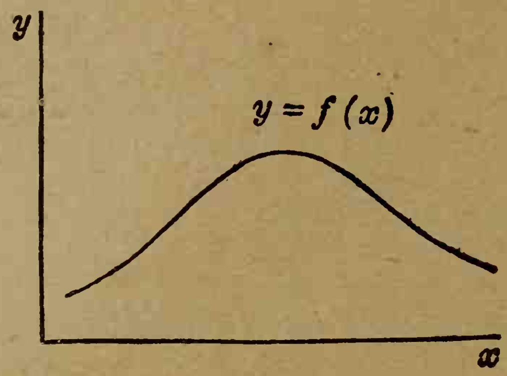
或 $$E_\lambda=\frac{1}{\lambda^5} f(\lambda t).$$

158. 文氏位移定律(Wien's displacement law)

若 $y=\frac{E_\lambda}{t^5}$, $x=\lambda t$, 則 $y=f(x)$, 此處函數 f 在所有之溫

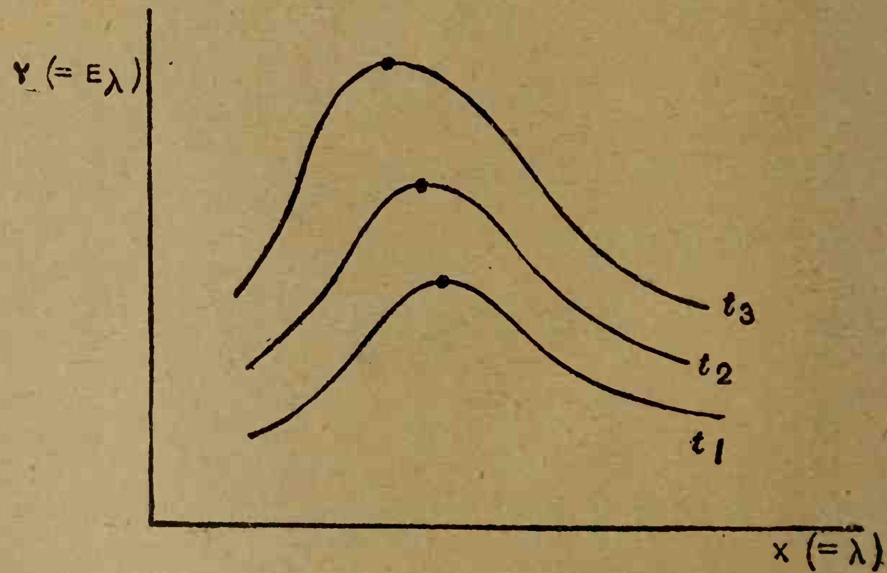
度相同。

由是若 $Y=yt^5$, $X=\frac{x}{t}$,則於溫度 t, Y 及 X 間之曲線即 E_λ 與 λ 間之曲線。



第六十二圖

僅需作曲線 $y=f(x)$ 及增加縱坐標爲 $t^5:1$, 橫坐標爲 $1:t$, 而得出在溫度 t 之 E_λ, λ 曲線。



第六十三圖

若曲線 $y=f(x)$ 之極大値在 (x_0,y_0)，則每個 E_λ, λ 曲線之極大値在

$$Y_m=y_0t^5,\quad X_m=\frac{x_0}{t},$$

x_0, y_0 與溫度無關，僅依函數 f 之形式而定。

所以 $(E_\lambda)_m$ 隨 t^5 而變，相當之 λ_m 隨 $\frac{1}{t}$ 而變。

故當溫度升高時，強度之極大値漸移向較短之波長。此即文氏位移定律。

159. 文氏定律之實驗的證明 (Experimental verification of Wien's law)

魯麥及浦銳錫[1] 由考驗不同波長之黑體光譜輻射，而證明定律 $\lambda_m \propto \frac{1}{t}$ 及 $(E_\lambda)_m \propto t^5$；所用的溫度由 620° 到 1646°（湯姆孫度亦即絕對溫度）。試得之 $E_\lambda-\lambda$ 曲線，如上節之 Y–X 曲線。並經找出 $(\lambda_m)\,t=.294$ cm. × 度。

160. 黑體光譜之能的分佈 (Distribution of energy in the black body spectrum)

我們已知如何由普通熱力學原理而達到波長在 λ 及 $\lambda+d\lambda$ 間之能為 $E_\lambda d\lambda$ 之結果，此處 $E_\lambda=\frac{1}{\lambda^5}F(\lambda t)$。由實驗可得 F 之圖形。欲由理論找出 F 函數之眞形，必須利用一些關於放出輻射之分子機構的假說。

銳賴[2] (Rayleigh) 利用牛頓動力學 (Newtonian dynamics) 找出對於較長波長之

$$E_\lambda = \frac{8\pi Rt}{\lambda^4},$$

該公式經金氏[11]證明可用於任何波長。在低溫度及短波之 E_λ，由實驗找出之值較由上式所得者爲小；並且總能 $\int_0^\infty E_\lambda d\lambda$ 對於任何定值 t 亦必爲無窮。

其他公式由文氏得出者爲

$$\left(E_\lambda = \frac{a}{\lambda^5} e^{-\frac{b}{\lambda t}}\right),$$

由湯姆孫[12]得出者爲

$$\left(E_\lambda = \frac{8\pi Rt}{\lambda^4} e^{-\frac{c}{\lambda t}}\right)。$$

這些公式決定 E_λ 之值隨 λ 而縮小。但對於在較廣泛區域內之 λ，以上公式所得之值，並不十分與實驗所得之值符合。

161. 蒲郎克公式(Planck's formula)

蒲郎克[13]公式甚與實驗相符合，該公式係基於量子理論之基本假定。他的公式爲

$$E_\lambda = \frac{8\pi Rt}{\lambda^4}\left(\frac{\theta}{e^\theta - 1}\right), \theta = \frac{h\nu}{Rt}。$$

該公式卽係以因子 $\frac{\theta}{e^\theta - 1}$ 乘銳賴及金氏之公式得出，ν 爲相當於波長爲 λ 之頻率，h 爲蒲郎克常數，$h\nu$ 則爲量子能。

因　　波長＝週期×輻射速度，

$$\lambda=\left(\frac{1}{\nu}\right)c,\ c=3\times10^{10}\text{ 厘米/秒,或 }\nu=\frac{c}{\lambda}.$$

由是

$$E_\lambda=\frac{8\pi h\nu}{\lambda^4\left(e^{\frac{h\nu}{Rt}}-1\right)}=\frac{8\pi hc}{\lambda^5\left(e^{\frac{hc}{R\lambda t}}-1\right)}.$$

此即文氏所需之 $\frac{1}{\lambda^5}F(\lambda t)$ 之形式。

若 $y=E_\lambda$，及 $x=\lambda$，該公式則成爲

$$y=\frac{8\pi hc}{x^5\left(e^{\frac{a}{x}}-1\right)},\quad a=\frac{hc}{Rt}。$$

在某一已知溫度，$x^5\left(e^{\frac{a}{x}}-1\right)$ 之極小值決定 y 之極大值。當 $x^5\left(e^{\frac{a}{x}}-1\right)$ 爲極小時，

$$5x^4\left(e^{\frac{a}{x}}-1\right)-x^5e^{\frac{a}{x}}\left(\frac{a}{x^2}\right)=0,$$

或

$$e^{\frac{a}{x}}-1=\frac{a}{5x}e^{\frac{a}{x}}。$$

或

$$1-e^{-\frac{a}{x}}=\frac{1}{5}\ \frac{a}{x},$$

或

$$1-e^{-\theta}=\frac{1}{5}\theta,\ \theta=\frac{a}{x}=\frac{hc}{Rt\lambda}=\frac{h\nu}{Rt}。$$

上方程式內 θ 之根約爲 4.96，故 y 或 E_λ 之極大值以 $\frac{hc}{Rt\lambda}=4.96$ 決定之；或任何已知溫度 (t) 之 $(E_\lambda)_m$ 相當於 $\lambda_m=\frac{hc}{(4.96)Rt}$，以 $\frac{hc}{Rt\lambda}=4.96$ 決定之。

曲線

$$y=\frac{C}{x^5(e^{\frac{a}{x}}-1)}$$ 之形式如 § 158 E_λ-X 圖形所示，C 爲常數 $8\pi hc$，該公式所得之值與以大區域之波長實驗甚相符合。

魯麥及浦銳錫實驗證明

$$(\lambda_m)\ t=.294\ \text{cm.}\times \text{度}。$$

由蒲郎克公式得

$$(\lambda_m)\ t=\frac{hc}{(4.96)R}。$$

$$\therefore\quad \frac{hc}{(4.96)R}=.294,$$

$$\therefore\quad h=\frac{.294\times 4.96R}{c}=\frac{.294\times 4.96\times 13.8\times 10^{-17}}{3\times 10^{10}}$$

$$=6.7\times 10^{-27}。$$

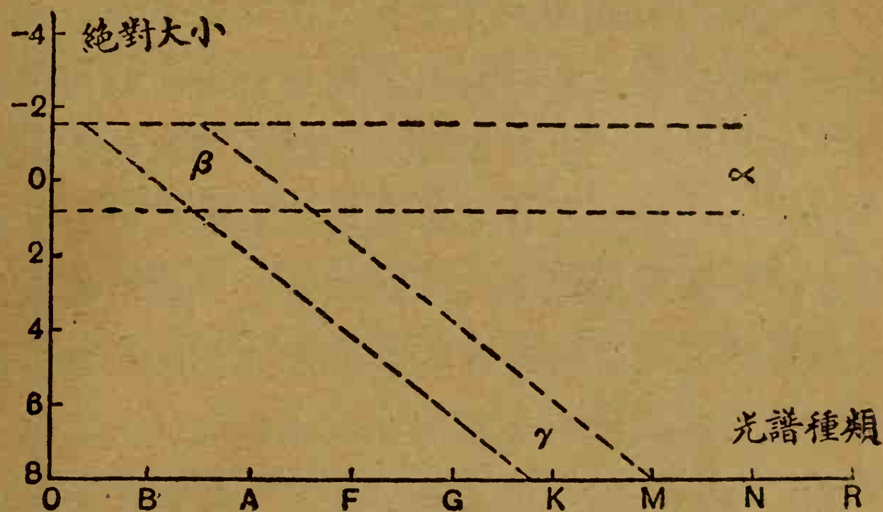
蒲郎克常數 h 已由各種不同之方法找出，如由光譜之觀測，光電效應，及低温之比熱等。常數 h 最適當之值 h 約爲 6.55×10^{-27} 爾格/秒。

162. 星光譜(Stellar spectra)

星光譜之種類以字母 *OBAFGKMNR* 秩序表示之(見下圖)，每字母相當於星進化之一連續階段。相鄰二種之間，其變化係漸進的，無清晰之界限，依序由 R 到 O，爲由紅星到藍星之光譜，其温度則由 2000°C. 之 R 種到 20,000°C. 之 O 種。增加温度卽增加氣體之游離，故 O 種之伍福——銳夜星 Wolf- Rayet Star) 其光譜中僅現氫線及氦線。(按

Wolf-Rayet Star 係 Wolf 及 Rayet 二人所發現者,故以其二人之名名之)。

星之有效溫度為與此星光譜能分佈相同之黑體的溫度。按文氏定律 λ_m 隨 $\frac{1}{t}$ 而變(§158),故星之溫度以星光譜內 λ_m 之位置而決定之。羅色指出若以星之絕對大小為縱坐標,光譜種類為橫坐標時,則星位於兩直帶間,如圖之點線所示。



第六十四圖

由是星成為兩組,一組之亮度甚大,而其大小與光譜種類無關(在 $\beta\alpha$ 帶內),他一組之亮度則因光譜種類由 O 到 R 而減小(在 $\beta\gamma$ 帶內):羅色名前者為「長星」(Giant),後者為「短星」(Dwarf)。

由雙星 (Binary stars) 之觀測證明星之密度由 α 到 β 到 γ 而漸漸增加。A,B 類之星其密度由.05,到.5,G 類星

之密度若爲短星則鄰於 1，若爲長星則鄰於 .0001 (以水之密度爲單位)。故密度較大之短星(在 $\beta\gamma$ 帶內)，密度較小之長星(在 $\beta\alpha$ 帶內)。

太陽爲 G 類星，其密度爲1.4(短星)，表面溫度約爲 6000°C.，其絕對大小爲第五。

163. 星之進化(Stellar evolution)

藍銳二氏之理論(The Lane-Ritter theory)係假定星在最初爲極稀的氣體，後因其本身之萬有引力(Gravitation)而縮小，所失之位能則變爲熱。其溫度升高同時光譜由 R 進到 O，由星散失之輻射能，則較由收縮及其他原因如放射(Radioactivity)所獲得者爲小，此卽相當於爲由 α 到 β 長星進化之情形。待達到 A，B 區域，則有一個平衡階段，過此則輻射所失去的能，超過由收縮及其原因所得的能，由是星漸漸冷却，其密度則漸漸增加。此卽短星由 β 到 γ 之進化情形。在此過程內，光譜由 O 漸退到 R；卒至其溫度低減至不能發光之階級而消失。

愛丁頓(Eddington)關於星內部之理論。

此理論係基於最普通之物理原理。這些原理卽已知密度之氣體壓力隨其溫度而變(波義耳定律)；物質放出之功率與所吸收之功率相等(克希荷夫定律)。輻射壓力以動量不滅之原則決定之(馬克斯威定律)；輻射強度隨溫度之四次方而變(斯忒蕃定律)。波義耳查理

斯方程式之氣體常數,依星之分子量而定。若因高溫而發生之游離甚大以致圍繞核之n個電子分離時,則有$(n+1)$個獨立質點(電子及核),由是,若「分子」這個名詞用來代表極小之質點(電子或核),則平均分子量爲$\frac{A}{(n+1)}$,此處A爲原子量。大多數元素之原子序數(等於原子核外圍之電子數n)爲原子量A之半,所以$\frac{A}{n+1}$約等於2。愛丁頓假定2爲星之內部分子量,而不論其組成爲何。

利用這些原理,同時成立一關於星質之質量輻射吸收係數(Mass-coefficient of absorption of radiation)假設,愛丁頓[14]證明長星之有效溫度隨其密度六次方根而變,且若星體未脫離理想氣體之階級,則其總輻射(Total radiation)與其進化之階段無關,此與由α到β所觀測之結果相符合。

明氏[15](E. A. Milne)更進一步發揮愛丁頓理論,彼最近曾應用吉柏氏理論於此問題[16]。

上面之理論以後經過相當的改革。故星之進化整個問題,仍未確實解決。

本章所論之輻射理論,在蒲郎克所著之「發熱器」(Wärmestrahlung)書內曾詳之(第五版之第二第三兩章)[17];星之理論在愛丁頓所著之「星之內部組織」(The Internal Constitution of the Stars)書內(並亦論及輻射理論)[18][19]

亦詳論之。

附錄

❶ Berichte der Deuts. Ges., 1903.

❷ Electricity and Magnetism Vol. II.

❸ On the dynamics of radiation, Intern. Congress of Math. 1912, Vol. I, p. 197.

❹ Ann. de Chimie, VII, 1817.

❺ Wien. Akad. Ber. LXXIX, 1879.

❻ Wied. Ann. XXI, 1884.

❼ Wied. Ann. LXIII, 1897.

❽ Sitzungsberichte Berl. Akad, 1893.

❾ Deutsch, Phys. Ges. 1899.

❿ Phil. Mag. 1900.

⓫ Phil. Mag. 1909.

⓬ Phil. Mag. 1907.

⓭ Annalen der Physik, 1901, R. et Q. p. 93.

⓮ Monthly Notices of the R. A. S. p. 16, Nov. 1916; p. 596, June, 1917.

⓯ Phil. Mag. 1924.

⓰ Camb. Phil. Soc. Proc. 1925.

⓱ Leipzig (J. A. Barth), 1923.

⓲ Cambridge (University Press), 1927.

⓳ See also A. S. Eddington, 'Stars and Atoms,' Oxford, 1927.

第十五章　熱力學第三定律

(The Third Law of Thermodynamics)

164. 克希荷夫方程式(Kirchhoff's equation)

此方程式係表示反應熱（包含化學變化過程及物理變化過程）與該系變化前後比熱之關係方程式。

當過程於溫度 t 發生而不變其體積時,若 Q 爲所放出之熱,c 爲該系變化前之比熱〔作用物 (Reactants) 之比熱〕, c' 爲變化後之比熱〔生成物 (Resultants) 之比熱〕,克希荷夫方程式爲

$$\frac{dQ}{dt}=c-c'。$$

欲證明該方程,須先討論該系之兩種狀態:

(1)作用物之溫度爲 t。

(2)生成物之溫度爲 $t+dt$。

由狀態(1)到狀態(2)可以兩種方法得之:

(a)作用物加熱,使其溫度由 t 升至 $t+dt$,反應則於溫度 $t+dt$ 發生,由是生成物成於溫度 $t+dt$,並放出熱 $Q+dQ$,或

(b)反應於溫度 t 發生,生成物成於溫度 t,並放出熱 Q,生成物加熱,使其溫度由 t 升至 $t+dt$。

因體積不變,故所作之外功爲零,由第一定律,放出之

熱等於所失之內能(§10);由狀態(1)到狀態(2),(a)過程內所失之內能與(b)過程內所失之內能相等,得

$$Q+dQ-cdt=Q-c'dt,$$

所以 $$\frac{dQ}{dt}=c-c'。$$

若E爲反應時所增之內能,$E=-Q$,因未作外功,故

$$\frac{dE}{dt}=c'-c。$$

165. 湼恩斯特之熱定理(Nernst's heat theorem)

湯姆孫方程式

$$E=\psi-t\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_v,(\S 55)\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

可以決定E與自由能(free energy)ψ之關係。因該方程式之E爲線形(卽E爲一次方),故ψ可代表兩種已知狀態內能與自由能之差,以下卽如此應用。湼恩斯特之目的是當E已知時,由實驗決定E爲t之函數。

當求湯姆孫方程式之積分時,可以求ψ,同時發生一任意常數,此新定理(湼恩斯特定理)之要點卽爲決定該常數。因該定理所增加之新公理,卽所謂之熱力學第三定律。

湼恩斯特假定該系可以繼續冷却至絕對零點,卽該系之任何部不在某一溫度發生完全變化,如同質之物由此「相」變爲他「相」之凝固或變化。卽該系之比熱爲溫度t之連續函數,並可以t之指數級數表之。

故 $\frac{dE}{dt}=c'-c$, 即 $\frac{dE}{dt}$ 爲 t 之指數級數,或

$$E=E_0+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3+\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \cdots\cdots$ 可由實驗所決定之 c, c' 求得之。

所以,由(1)

$$\psi-t\frac{d\psi}{dt}=E_0+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3+\cdots\cdots,$$

$$\therefore\quad -t^2\frac{d}{dt}\left(\frac{\psi}{t}\right)=E_0+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3+\cdots\cdots,$$

$$\therefore\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\psi}{t}\right)=-\frac{E_0}{t^2}-\frac{\alpha}{t}-\beta-\gamma t-\delta t^2-\cdots\cdots,$$

$$\therefore\quad \frac{\psi}{t}=A+\frac{E_0}{t}-\alpha\log t-\beta t-\frac{\gamma t^2}{2}-\frac{\delta t^3}{3}-\cdots\cdots,$$

或 $$\psi=E_0+At-\alpha t\log t-\beta t^2-\frac{\gamma t^3}{2}-\frac{\delta t^4}{3}-\cdots\cdots(3)$$

A 爲一未知積分常數。

由(2),(3)得

$$\left.\begin{aligned}\frac{dE}{dt}&=\alpha+2\beta t+3\gamma t^2+\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \frac{d\psi}{dt}&=A-\alpha(1+\log t)-2\beta t-\frac{3}{2}\gamma t^2-\frac{4}{3}\delta t^3-\cdots\end{aligned}\right\}(4)$$

當 $t\to 0$, 由(2),(3),(4)

$$\psi\to E_0,\ 及\ \frac{d\psi}{dt}\to\infty,$$

$$E\to E_0,\ 及\ \frac{dE}{dt}\to\alpha。$$

當然可以希望 ψ 於低溫度表現一種如 E 相類的簡

單行爲,而不產生無意義的 $\frac{d\psi}{dt}\to\infty$。若假定 $a=0$,則 $\frac{d\psi}{dt}$ 內產生「無窮」(infinity)之對數 (logarithm) 項不存在,由是無 $\frac{d\psi}{dt}\to\infty$ 的存在。因此(4)成爲

$$\left.\begin{aligned}\frac{dE}{dt}&=2\beta t+3\gamma t^2+\cdots\cdots\\ \frac{d\psi}{dt}&=A-2\beta t-\frac{3}{2}\gamma t^2-\cdots\cdots\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

涅恩斯特的理想是當溫度接近絕對零點時, E, ψ 有相類的行爲,故 $A=0$。

由是
$$\left.\begin{aligned}\frac{dE}{dt}&=2\beta t+3\gamma t^2+\cdots\cdots\\ \frac{d\psi}{dt}&=-2\beta t-\frac{3}{2}\gamma t^2-\cdots\cdots\end{aligned}\right\}\quad(6)$$

若
$$\left.\begin{aligned}E&=E_0+\beta t^2+\gamma t^3+\delta t^4+\cdots\cdots\\ \psi&=E_0-\beta t^2-\frac{1}{2}\gamma t^3-\frac{1}{3}\delta t^4-\cdots\end{aligned}\right\}\quad(7)$$
則

166. 斜方晶體的硫(Rhombic sulphur)變爲單斜晶體的硫(Monoclinic sulphur)

(7)式約略爲

$$\left.\begin{aligned}E&=E_0+\beta t^2\\ \psi&=E_0-\beta t^2\end{aligned}\right\}$$

$\frac{dE}{dt}=c'-c=2\beta t$, c,c' 爲變化前及變化後之比熱。

由測得之 c,c' 得　$\beta=1.15\times10^{-5}$。

由觀測變化熱 (heat of transformation), 則可得出 E_0; 由是,公式 $E=E_0+\beta t^2$ 可以應用矣。

應用於 t 區域之結果爲

$$E=1.57+(1.15\times10^{-5})t^2.$$

所以 $$\psi=1.57-(1.15\times10^{-5})t^2.$$

同質之物由此「相」之形態變爲他「相」之形態時,此兩種形態於其臨界溫度(transition temperature)發生平衡,卽兩形態之 ζ ($\equiv\psi+pv$) 於臨界溫度時相同。pv 之變化可以不計算,故兩形態之 ψ 相同。本章公式內之 ψ, 是代表形態變化時 ψ 所生之變化;故當臨界發生時, ψ 之值爲零。

由此 $$t^2=\frac{1.57}{1.15\times10^{-5}},$$

$$t=369.5 \text{ abs.},$$

觀測所得之溫度爲 368.4 abs., 此甚與理論符合。

167. 用於低溫度之公式(Formulae for low temperatures)

剛纔所用之公式不能適用於低溫度,依德拜(Debye)定律(§147),在低溫度之比熱,須隨 t^3 而變,或 $\frac{dE}{dt}$ 隨 t^3 而變,此定律由約克(Eucken)之實驗證實。

其意義卽 $\beta=0$, $\gamma=0$, 由(6), 所以(7)成爲

$$\left.\begin{aligned}E&=E_0+\delta t^4+\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \psi&=E_0-\frac{1}{3}\delta t^4-\cdots\cdots\end{aligned}\right\}$$

此定理許多不同的應用,見涅恩斯特所著之「新熱

定理」❶ (The New Heat Theorem),上所示者僅其例耳。

附　　錄

❶ English translation (Methuen), 1926.

練 習 題

第一章 問題

I. 設氧氣於溫度為20°C. 壓力為70 cm. 時,其密度為0.00123克/立方厘米,試求氣體常數R之值.

II. 設某量之氣體於溫度為15°C. 壓力為P大氣壓時,其體積為500立方厘米,試求此量之氣體於溫度為200°C. 壓力仍為P大氣壓下之體積.

III. 設一立方厘米之氫氣,在0°C. 及76 cm. 壓力時,其質量為0.0000896克,試求出一克分子量氫之分子數.

第二章 問題

I. 設C_p為定壓力時之氣體比熱,C_v為定體積時之比熱,試證明:

$$C_p = C_v + \frac{R}{J} \text{(}J\text{ 為熱功當量)}.$$

II. 試證明理想引擎之效率$=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{t_1-t_2}{t_1}$.

III. 設蒸氣鍋爐內之溫度為150° C.,冷凝器之溫度為40°C.,試求此蒸汽引擎之理論效率.

IV. 若某量之氣體,其開始之溫度為15°C.,若使壓力猝然增加一倍,問此氣體之溫度升高若干? ($\gamma=1.4$)

V. 設以溫度爲150°C.之蒸汽供給一20馬力之不凝引擎(Non-condensing engine),同時此引擎每小時需煤120 lb.;又以溫度爲140°C.之蒸汽供給另一10馬力之引擎,同時此引擎每小時需煤61 lb.,若就此引擎之最大效率而言,試決定孰爲近於理想引擎?

VI. 當一機關車(Locomotive)以每小時40哩拽列車(Train)移動,設路軌摩擦力爲$1\frac{1}{2}$噸,而此機關車每小時需煤1200 lb.,問此機關車引擎之效率爲何?設此機關車引擎爲理想引擎,則鍋爐內蒸汽之溫度爲何?

(設燃煤1 lb.可使15580 lb.水升高1°F.,而780呎-磅之功可使1 lb.水升高1°F.).

第三章　問題

I. 說明"熵"之意義.

II. 設有熱量Q由溫度爲t_1之熱體流入溫度爲t_2之冷體,問此全系所獲得之熵爲何?

III. 當100° C.之蒸汽50克變爲同溫度之水時,其熵之變化爲何?

蒸汽之潛熱=536卡.

第四章　問題

I. 寫一文詳論凡得瓦爾特性方程式.

第五章 問題

I. 設有濕蒸汽 1 kg. 其體積為 0.0928 立方米, 於定壓力 (10 kg./cm.²) 下加熱膨脹, 待其變為乾飽和, 試求此蒸汽內能之增加.

(設所加之熱為 247000 卡, 1 kg. 乾飽和蒸氣之體積為 0.1856 立方米).

II. 設一克 100° C. 水變為 100° C. 之蒸汽時, 其體積由 1 c.c. 變為 1672.5 c.c., 試求增加之內能.

III. 設有乾度為 50% 之濕蒸汽 1 kg. 於定體積下加熱, 而其壓力由 1 kg./cm.² 升至 2 kg./cm.², 試求:—

(1) 濕蒸汽之體積.

(2) 加熱後蒸汽之乾度.

(3) 所作之功.

(4) 內能之增加.

第六章 問題

I. 設蒸汽一磅, 其開始壓力為 160 磅/平方吋, 同時其乾度為 0.95, 而作一郎肯循環, 凝結之壓力為 5 磅/平方吋, 試求:—

(1) 膨脹後蒸汽之乾度.

(2) 此循環所作之功.

(3) 此循環之效率.

第七章　問題

I.　在温度 18° C. 時，空氣之 $C_p=0.241$，$\gamma=1.40$，二氧化碳之 $C_p=0.202$，$\gamma=1.30$，氧之 $C_p=0.218$，$\gamma=1.40$，而各氣體在定壓力之下之膨脹係數假定皆爲 0.00367，試求各氣體在定温度下之壓縮係數.

第九章　問題

I.　當大氣壓力由 760 mm. 水銀柱降至 750 mm. 水銀柱，試求水沸點降低之度數.

II.　設石蠟一克，經熔解後，其體積增加 0.125 c.c.，若石蠟於一大氣壓力下，其熔點爲 52.7° C.，熔解熱爲 35.35 克卡，試求增加一大氣壓力後，石蠟熔點升高之度數.

III.　0° C. 水一克佔有 1 c.c. 之體積，0° C. 冰一克佔有 1.087 c.c. 體積，同時其熔解熱爲 80 克卡，問增加一大氣壓力後，其熔點降低若干？若減去一大氣壓力應升高若干？

第十章　問題

I.　寫一短文論系之平衡及相律.

第十一章　問題

I.　說明滲透壓力之意義.

II.　若 68.5 克之物質，溶解於 500 克之水時，此溶液之冰點爲 −1·86° C.，試求此物質之分子量.

III. 設 800 c.c. 水內含有蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 150 克, 試求此溶液之沸點(蔗糖之分子量爲 342).

第十二章 問題

I. 詳細說明"電比熱"之意義.

II. 設沿一截面面積爲一平方厘米之金屬桿, 其均勻溫度梯度 (Uniform temperature gradient) 爲每厘米 1° C., 設此金屬桿之電阻係數爲 150 微歐姆 (Microhm) 每厘米立方 (Per cm. cube), 當 0.05 安培電流由熱端至冷端, 其溫度梯度不變, 試求此金屬之電比熱.

第十三章 問題

I. 設氫於溫度 0° C. 壓力 76 cm. 水銀柱時, 一升爲 0.0896 克, 試求出氫分子之"均方根速度" (Root mean square velocity).

II. 氬爲單原子氣體, 其原子量爲 40, 試決定氬在常溫下:—

(1) 定體積時之比熱.

(2) 定壓力時之比熱.

III. 計算氧氣在常溫下定體積時之比熱及定壓力時之比熱.

IV. 試計算二氧化碳 (CO_2) 於定壓力時及定體積時之比熱.

V. 設錫之比熱為 0.052, 原子量為 118.7, 原子熱為 6, 試求出錫原子之質量.

克倫達耳蒸汽表

溫度 C.	V.	P.	Q.	L.	S.	熵	
						水	蒸汽
0	202,602.0	4.66	593.5	593.5	—1.680	0	2.1740
20	57,309.0	17.67	603.3	583.2	—1.502	0.07087	2.0617
40	19,442.0	55.55	613.0	573.0	—1.351	0.13681	1.9676
60	7,671.0	149.63	622.5	562.5	—1.223	0.19868	1.8880
80	3,407.0	355.30	631.7	551.7	—1.116	0.25704	1.8198
100	1,672.5	760.00	640.3	540.2	—1.028	0.31246	1.7608
120	890.6	1,491.40	648.4	528.1	—0.955	0.36518	1.7090
140	508.4	2,716.50	655.8	515.2	—0.895	0.41567	1.6632
160	307.1	4,657.00	662.4	501.3	—0.844	0.46373	1.6215
180	195.3	7,546.00	668.4	486.8	—0.801	0.51029	1.5849
200	129.6	11,684.00	673.4	471.1	—0.759	0.55492	1.5509

上表所用之熱單位係水1克升高1° C.所需之熱.

V.＝飽和蒸汽之容度(1克質量所佔之體積 c.c.)

P.＝飽和蒸汽之壓力,單位爲 mm. 水銀柱.

Q.＝蒸汽之總熱.

L.＝蒸汽之潛熱.

S.＝蒸汽之比熱.

C. G. S. 制與英制單位之關係

長 (L)……………………1 厘米=0.3937 吋.　1 吋=2.540 厘米.
1 米=1.094 碼.　1 碼=0.9144 米.
1 公里 = 0.6214 哩.　1 哩 = 1.609 公里.

面積 (L^2) ……………1 平方厘米 = 0.1550 平方吋.
1 平方吋 = 6.452 平方厘米.
1 平方米 = 10.76 平方呎.　1 平方呎 = 0.0929 平方米.

體積 (L^3) ……………1 立方厘米 = 0.0610 立方吋.
1 立方吋 = 16.39 立方厘米.
1 竔 = 0.03531 立方呎.　1 立方呎 = 28.32 竔.

質量 (M) ……………1 克 = 0.002205 磅.　1 磅 = 453.6 克.
1 瓩 = 2.205 磅.　1 磅 = 0.4536 瓩.

密度 (ML^{-3})…………1 克/立方厘米 = 62.43 磅/立方呎.
1 /立方呎 = 0.01602 克/立方厘米.

速度 (LT^{-1}) …………1 厘米/秒 = 0.03281 呎/秒.
1 呎/秒 = 30.48 厘米/秒.

加速度 (LT^{-2})………1 厘米/秒^2 = 0.03281 呎/秒^2.　1 呎/秒^2 = 30.48 厘米/秒^2.
g = 981 厘米/秒^2 = 32.2 呎/秒^2.

力 (MLT^{-2})………… 1 達因 = 7.233×10^{-5} 磅度.
1 磅度 = 13.825 達因.

功 (ML^2T^{-2}) …………1 爾格 = 0.7373×10^{-7} 呎-磅.
1 呎-磅 = 1.356×10^7 爾格.

壓力 ($ML^{-1}T^{-2}$) …..1 達因/平方厘米 = 1.45×10^{-5} 磅/平方吋.
1 磅/平方吋 = 68971 達因/平方厘米.
1 克/平方厘米 = 0.01422 磅/平方吋.
1 磅/平方吋 = 70.31 克/平方厘米.

人名索引

A

Amagat, 亞美格, 55, 57, 58, 59, 94
Andrews, 安朱, 47, 52
Arrhenius, 亞鋭耐斯, 131, 133, 135
Aston, 愛斯通, 159, 161
Avogadro, 亞佛加德羅, 5, 6, 7, 132, 170

B

Bakhuis Roozeboom, 羅斯波, 124, 128
Beckmann, 柏克曼, 136
Berthelot, 波斯拉特, 59
Bohr, 波耳, 161.
Boltzmann, 波爾兹曼, 40, 179
Boyle, 波義耳, 4, 5, 8, 158, 194
Bridgman, 布曼, 87, 125

C

Callendar, 克倫達耳, 43,59
Carnot, Sadi, 噶爾諾, 2, 3, 4, 11, 17, 19, 20, 21, 25, 29, 30, 42, 43, 74, 76, 104, 105, 148, 153,179, 180
Charles, 查理, 4, 5, 8
Clapeyron, 克勞浦, 2, 102, 104, 136, 139
Clausius, 克勞修, 3, 4, 21, 22, 29, 30, 34, 37, 38, 39, 40, 58, 65, 102, 108, 109, 110

D

Dalton, 道爾頓, 140, 142
Daniell, 丹聶爾, 152, 153, 154
Davy, 德佛, 1
Debye, 德拜, 172, 201
Dieterici, 狄特賽, 58, 84
Doppler, 都卜勒, 184
Dulong, 度隆, 169, 178, 179

E

Eddington, 愛丁頓, 194, 195
Eucken, 約克, 201
Euler, 歐拉, 120

F

Faraday, 法拉第, 49

G

Guthrie, 古棱里, 126

H

Helmholtz, 赫爾姆霍斯, 2, 64, 153, 154
Hopkinson, 賀浦克生, 167

J

Jahn, 嘉氏, 154
Jammann, 嘉曼, 125
Jeans, 金氏, 157, 158, 190
Joule, 焦耳, 1, 3, 12, 13, 27, 32, 33, 36, 90, 96, 97, 98, 100, 149, 153, 162

K

Kamerlingh Onnes, 昂師, 174
Keeson, 克松, 174
Kirchhoff, 克希荷夫, 194, 197
Kuenen, 柯耐, 83

L

Lane, 藍氏, 194
Lees, 李氏, 58
Linde, 林氏, 100
Lindemann, 林得慢, 86
Lord Kelvin (即 Sir W. Thomson), 愷氏, 4
Lummer, 魯麥, 177, 182, 189, 192

M

Massieu, 麥西亞, 64, 116
Maxwell, Clerk, 馬克斯威, 34, 50, 81, 82, 83, 155, 177, 179, 181, 194
Mayer, 買義耳, 90, 92, 152, 153
Milne, E. A., 明氏, 195
Mollier, 莫立爾, 75, 76, 78
Moseley, 麥士立, 160

N

Nernst, 涅恩斯特, 64, 86, 171, 172, 173, 198, 200, 201
Newton, 牛頓, 155, 164, 166, 171, 189

P

Peltier, 拍爾提, 148, 149, 150, 151, 154
Petit, 普替, 169, 178, 179
Pfeffer, 浦裴福, 130, 131, 133
Planck, 蒲郎克, 41, 140, 143, 144, 164, 165, 166, 167, 171, 190
Pringsheim, 浦銳錫, 177, 182, 189, 192

R

Ramsay, 羅曼塞, 131
Rankine, 郎肯, 69, 73, 74, 76, 86
Raoult, 羅特, 135
Rayet, 銳夜, 192
Rayleigh, 銳賴, 189, 190
Regnault, 銳拿, 53
Ritter, 銳氏, 194
Rumford, 倫福爾, 1
Russell, 羅色, 193
Rutherford, 羅剌福, 159, 161

S

Seebeck, 席貝克, 148
Soddy, 蘇地, 161
Sommerfeld, 沙莫耳福, 161
Stefan, 斯武蕃, 178, 179, 181, 182, 183, 194

T

Thomson, James, 湯姆孫, 3, 50, 51, 108
Thomson, J. J., 湯姆孫, 159, 160
Thomson, W., 湯姆孫, 3, 108
Tyndall, 湯達, 179

V

Van der Waal, 凡得瓦爾, 51, 53, 55, 58, 83, 92, 95, 96, 102, 158
Van't Hoff, 凡特荷甫, 64, 131, 133, 135
Volta, 弗打, 151

W

Watt, 瓦特, 9
Wien, 文氏, 189, 190, 193
Willard Gibbs, 吉柏氏, 43, 64, 66, 116, 117, 118, 119, 121, 128, 140, 144, 195
Witkowshi, 魏克新, 57
Wolf, 伍福, 192

Y

Young, S., 楊氏, 53, 55

譯名對照表

A

Abscissa, 橫坐標
Absolute, 絕對
Absolute zero of temperature, 溫度之絕對零度
Absorbent, 吸收器
Absorption, 吸收
Actual gas, 實際氣體
Adiabatic, 絕熱的
Adiabatic change, 絕熱變化
Adiabatic compression, 絕熱壓縮
Adiabatic expansion, 絕熱膨脹
Adiabatics, 絕熱曲線
Air, 空氣
Alloy, 合金
Ammonia, 氨
Anhydrous salt, 無水鹽
Application, 應用
Area, 面積
Assumption, 假定
Atmospheric pressure, 大氣壓力
Atom, 原子
Atomic heat, 原子熱
Atomic number, 原子序數
Average, 平均
Average kinetic energy, 平均運動能
Avogadro's law, 亞佛加德羅定律
Axiom, 公理

B

Black body, 黑體
Boiler, 鍋爐
Boiling point, 沸點
Boundary curve, 邊界曲線
Boyle and Charles law, 波義耳及查理定律

C

Calculation, 計算
Callendar's equation, 克倫達耳方程式
Callendar's steam table, 克倫達耳熱汽表
Carbonic acid, 炭酸
Carnot's cycle, 噶爾諾循環
Cell, 細胞
Centimeter, 厘米
Change, 變化
Characteristic equation, 特性方程式
Circuit, 線路
Clapeyron's equation, 克勞浦方程式
Clausius equation, 克勞修方程式
Coefficient, 係數
Cold body, 冷體
Common salt, 食鹽
Component, 成分
Compression, 壓縮
Concentration, 濃度
Concept, 觀念
Condensation, 凝結
Condenser, 冷凝器
Condition, 條件
Conduction, 傳導
Configuration, 組態
Constant, 常數
Constitution, 組織
Cooler, 冷却器
Cooling effect, 冷却效應
Cotton-wool, 棉花
Critical point, 臨界點
Critical pressure, 臨界壓力
Critical temperature, 臨界溫度
Critical volume, 臨界體積
Cryohydrate, 冰鹽寒劑
Cubic centimeter (c.c.), 立方厘米
Curious result, 奇怪的結果
Cycle, 循環
Cylinder, 圓筒

D

Deduction, 演繹

Determination, 測定
Diagram, 圖
Difference, 差數
Differential, 微分
Dilute, 稀
Displacement, 位移
Dissipation, 散逸
Distillation, 蒸餾
Distribution, 分佈
Di-variant system, 雙變數系
Division, 分度
Doppler effect, 都卜勒效應
Dotted curve, 點曲線
Drop, 滴
Dry, 乾
Dryness, 乾度
Dynamic, 動力的
Dynamical theory of heat, 熱的動力理論
Dyne, 達因

E

Effect, 效應
Efficiency, 效率
Elastic, 彈性的
Electric wave, 電波
Electrolyte, 電解質
Electromagnetic theory, 電磁理論
Electromagnetic wave, 電磁波
Electromotive force, 電動勢
Electron, 電子
Element, 要素, 元素
Energy, 能
Engine, 引擎
Entropy, 熵
Entropy-temperature diagram, 熵-溫圖
Equation, 方程式
Equilibrium, 平衡
Equipartition of energy, 均能
Erg, 爾格
Ether, 醚
Evolution, 進化
Expansion, 膨脹
Expansion valve, 膨脹活門
External pressure, 外壓力
External system, 外系

F

Fall, 下降
Feed pump, 加料唧筒
Filaments of silk, 絲棉
Fluid, 流體
Form, 形式
Formulæ, 公式
Freezing point, 冰點
Friction, 摩擦
Function, 函數

G

Gas, 氣體
Gas tube, 氣體管
Geometrical condition, 幾何條件
Glass, 玻璃
Gradient, 變率
Gram, 克
Gram-calorie, 克卡
Gram molecule (mols), 克分子
Graphical method, 圖解法

H

Halogen, 鹵素
Heat, 熱
Heat drop, 熱降
Heating effect, 熱效應
Heterogeneous, 不均勻的
Homogeneous fluid, 均勻流體
Hot body, 熱體
Hydrogen, 氫

I

Ideal isothermal, 理想等溫線
Impermeable to heat, 不透熱
Increase, 增加
Independent variable, 獨立變數
Indicator diagram, 器示壓容圖
Inflection point or point of inflexion, 迴折點

Infra-red rays, 紅外線
Initial, 開始
Internal energy, 內能
Inversion, 轉變
Ionize, 遊離
Irreversible, 不可逆
Isolated system, 隔離系
Isothermal, 等溫曲線, 等溫的
Isotope, 同位元素

J

Joule's experiment, 焦耳實驗

K

Kinetic energy, 動能

L

Latent heat, 潛熱
Law, 定律
Level, 水平
Light, 光
Liquefaction, 液化
Liquid, 液體
Liquid phase, 液相
Low temperature, 低溫度

M

Machine, 機
Mass, 質量
Matter, 物質
Maximum, 最高
Maxwell's equation, 馬克斯威方程式
Measurement, 量度
Mechanical, 機械的
Mechanical effect, 機械效應
Mechanical equivalent of heat, 熱功當量
Mechanical work, 機械工作
Melting point, 熔解點
Membrane, 薄膜
Mercury, 水銀
Method, 方法
Minimum (minima), 最低值
Mixture, 混合物
Molecular weight, 分子量
Molecule, 分子
Mono-variant system, 單變數系

N

Natural process, 自然過程
Neon, 氖氣
Neutral atom, 中和原子
Newtonian dynamics, 牛頓動力學
Nitrogen, 氮
Non-conducting stand, 非導坐
Non-variant system, 無變數系
Normal, 法線
Nucleus, 原子核
Number, 數
Number of molecules, 分子數

O

Observation, 觀察
Order, 級
Ordinate, 縱坐標
Orifice, 小孔
Osmotic pressure, 滲透壓力
Oxygen, 氧

P

Partial differentiation, 偏微分
Particle, 質點
Path, 路徑
Peltier effect, 柏爾提效應
Perfect gas, 理想氣體
Performance, 作用
Permanent gas, 永久氣體
Permeating gas, 透過之氣體
Phase, 相
Phase rule, 相律
Physical chemistry, 理論化學
Physical properties of matter, 物質之性質
Piston, 活塞
Planck's constant, 蒲郎克常數
Plant, 植物

Point of liquefaction, 液化點
Porous plug experiment, 孔塞實驗
Positive ray, 陽射線
Possible range, 可能範圍
Potential, 位, 勢
Pound, 磅
Pound-calorie (lb.-calorie), 磅卡
Pressure, 壓力
Principle, 原理
Principle of conservation of energy, 能量不滅原理
Probability, 或然率
Process, 過程, 手續
Production, 產生
Production of heat by friction, 因摩擦而生熱
Proton, 質子
Pure ice, 純冰

Q

Quantum (quanta), 量子
Quantum mechanics, 量子力學

R

Radiation, 輻射
Radiation formula of Planck, 蒲郎克輻射公式
Radioactivity, 放射
Rate of cooling, 冷却率
Reactant, 作用物
Reading, 讀數
Reduced, 簡化
Reduced form, 簡化形式
Reduced pressure, 簡化壓力
Reduced temperature, 簡化溫度
Reduced value, 簡化值
Reduced volume, 簡化體積
Reflector, 反射器
Refrigerator, 散熱體, 發冷器
Region, 區域
Relation, 關係
Result, 結果
Resultant, 生成物
Reversibility, 可逆性
Reversible, 可逆
Rigid, 剛的
Running water, 通水法
Rutherford's atom, 羅刺福原子

S

Same order, 同級
Saturated vapour, 飽和蒸氣
Saturated vapour pressure, 飽和蒸氣壓力
Scale, 指標
Scale of temperature, 溫度之指標
Seebeck effect, 席貝克效應
Simple substance, 單質
Solid, 固體
Solid angle, 立體角
Solution, 溶液
Solvent, 溶劑
Source, 熱源
Specific heat, 比熱
Specific heat at constant pressure, 定壓力時的比熱
Specific heat at constant volume, 定體積時的比熱
Specific resistance, 電阻係數
Spectrum, 光譜
Stability, 穩度
Standard state, 標準態或標準狀態
State, 狀態
State of substance, 質之狀態
Steam, 蒸汽
Stellar spectra, 星光譜
Superheated steam, 過熱蒸汽
Surface, 表面
Surface tension, 表面張力
System, 系

T

Taken in, 吸進
Temperature, 溫度
Term, 項
Theorem, 定理
Theory, 理論, 說
Thermodynamic potential 熱力位

Thermodynamic scale of temperature, 熱力學溫度標
Thermodynamical quantities, 熱力量
Thermodynamics, 熱力學
Thermoelectric phenomena, 熱電現象
Thomson effect, 湯姆孫效應
Thomson equation, 湯姆孫方程式
Throttling process, 節流過程
Total heat, 總熱
Triple point, 三相點
Type, 式

U

Ultra-violet rays, 紫外線
Unit, 單位
Universal, 通用的
Unsaturated, 非飽和

V

Vacuum, 眞空
Valve, 活門
Vaporization, 汽化, 蒸發
Vapour, 蒸氣
Vapour phase, 蒸氣相
Variable, 變數
Variation, 變化
Velocity, 速度
Volatile liquid, 揮發液體

W

Wall, 垣壁
Wall of the tube, 管壁
Water-wheel, 水車
Wave-length, 波長
Wet steam, 濕蒸氣
Wolf-Rayet star, 伍福-銳夜星
Work, 功
Work dimension, 工作因次
Working substance, 工作質

X

X-rays, x 射線

α

α-particle, α 質點

γ

γ-rays, γ 射線

University of British Columbia Library

DUE DATE

ET-6

ASIAN STUDIES
LIBRARY

THE UNIVERSITY OF
BRITISH COLUMBIA
LIBRARY